

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

CLASSE DES SCIENCES

MÉMOIRES

COLLECTION IN-8°

DEUXIÈME SÉRIE

TOME Ier



BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES

Rue de Louvain, 112

1904-1906

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

—

CLASSE DES SCIENCES

—

MÉMOIRES

Clnat.

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

CLASSE DES SCIENCES

MÉMOIRES

COLLECTION IN-8°

DEUXIÈME SÉRIE

TOME Ier



BRUXELLES

HAYEZ, IMPRIMEUR DES ACADÉMIES

Rue de Louvain, 112

1904-1906

TABLE

DES

MÉMOIRES CONTENUS DANS LE TOME Ier.

DEUXIÈME SÉRIE.

RECHERCHES

SUR

LA NOTION DE L'INDIVIDUALITÉ CHIMIQUE

A PROPOS

DE LA CONSTITUTION DE LA PINACOLINE

PAR

Maurice DELACRE
Correspondant de l'Académie
Professeur à l'Université de Gand

(Présenté à la Classe des sciences dans la séance du 2 juillet 1904.)

TABLE DES MATIÈRES

TROISIÈME PARTIE

L'alcool pinacolique, ses dérivés et ses isomères.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

INTRODUCTION

Au cours de son travail magistral sur la constitution des acétones (*), Friedel avait eu occasion d'étudier la pinacone obtenue par Fittig (**) dans l'action du sodium sur l'acétone ordinaire.

La composition exacte de la pinacone et sa formule moléculaire $C^6H^{14}O^2$ ayant été établies par Friedel, ce savant était amené à la considérer comme un alcool bitertiaire, produit d'hydrogénation polymérisante de l'acétone :

$$(CH^3)^2 - C(OH) - C(OH)(CH^3)^2.$$

Les fonctions alcool de ce composé ne pouvaient d'ailleurs être mises en évidence; ce n'est que beaucoup plus tard que M. Couturier (***) devait obtenir le premier éther de la pinacone.

Au contraire, celle-ci possédait une tendance impérieuse

(*) *Ann. de chim. et phys.* (4), t. XVI, p. 390.
(**) *Annalen der Chemie,* t. CX, p. 23.
(***) *Ann. de chim. et phys.* (6), t. XXVI, p. 433.

à se déshydrater; la pinacoline, $C^6H^{12}O$, pouvait être naturellement considérée comme

$$(CH^3)^2C - C(CH^3)^2.$$
$$\quad\; \searrow O \swarrow$$

D'ailleurs, Friedel n'avait pas attendu la naissance de faits contradictoires pour chercher à établir expérimentalement ses conceptions sur la structure de ce corps. Celles-ci furent fortement ébranlées, puis considérées par la majorité des chimistes comme insoutenables, à partir du jour où Butlerow identifia l'acide pivalique de Friedel (produit de l'oxydation de la pinacoline) avec l'acide triméthyl-acétique

$$(CH^3)^3C . COOH,$$

puis, au moyen du chlorure de cet acide et du zinc-méthyle, opéra la synthèse de la pinacoline :

$$2(CH^3)^3C . COCl + Zn(CH^3)^2 = (CH^3)^3 . C . CO . CH^3 + ZnCl^2.$$

Telle était la formule de constitution qui paraissait devoir être assignée à la pinacoline.

Qu'il nous soit permis de dire ici que cette argumentation n'a jamais pleinement convaincu Ch. Friedel. Les doutes qu'il a émis souvent devant nous au sujet de l'argumentation de Butlerow n'ont pas été sans influencer notre manière de voir, et nous ont finalement déterminé à entreprendre l'étude d'une question que nous considérions alors comme liée intimement à nos recherches sur la synthèse de la chaîne benzénique. Les conseils, les précieux encouragements de notre maître regretté nous montrent aujourd'hui que, s'il attachait du prix à ce problème, c'est qu'il y pres-

sentait une solution nouvelle qui n'eût pas manqué de le satisfaire.

Discutons les points principaux qui ont été traités par les chimistes dans l'étude expérimentale de la pinacoline.

I. — Les dérivés halogénés de la pinacone et de la pinacoline. A l'appui de sa manière de voir, Friedel invoque l'identité des produits obtenus par les chlorures de phosphore sur la pinacone et sur la pinacoline (*) :

« ... L'oxychlorure de phosphore, au contraire, donne (avec la pinacone) un chlorure $C^6H^{12}Cl^2$ cristallisé, qui est probablement identique avec celui que M. Schorlemmer a obtenu en chlorant le diisopropyle en présence de l'iode; il se forme en même temps de la pinacoline.

» Le perchlorure de phosphore agissant sur cette dernière donne également un chlorure cristallisé, qui paraît identique (**) au précédent. »

Ces relations très laconiques des recherches de Friedel et Silva sont à peu près tout ce que nous possédons sur cette question pourtant difficile. Ces recherches n'ont pas fait l'objet d'un mémoire complet. Friedel discute un peu plus tard cette question dans les termes suivants (***) :

« ... (la pinacone et la pinacoline) fournissent l'une et l'autre, ainsi que l'ont fait voir (iv) MM. Friedel et Silva,

(*) *Bull. de la Soc. chim.*, 19, 98 (1873).

(**) Friedel (*Dict. de Würtz*, art. *Pinacoline*, t. II, p. 1024) base cette identité sur le point de fusion (158°), la forme cristalline (dendrites, type cubique), l'action de la chaleur (se subliment sans fondre sous 100°).

(***) *Bull. de la Soc. chim.*, 21, 99 (1874).

(iv) Nous ne connaissons pas les raisons qui ont déterminé l'auteur à considérer ici comme certain ce qu'il envisageait un an avant comme simplement probable.

un même chlorure $C^6H^{12}Cl^2$, auquel on ne peut guère assigner d'autre formule que $(CH^3)^2 . CCl . ClC(CH^3)^2$. »

M. Couturier a repris (*) cette discussion, qui a fait l'un des points principaux de son important mémoire (**); il y a appuyé toute son argumentation.

L'auteur a d'abord fait agir $POCl^3$ sur la pinacone; Friedel et Silva avaient obtenu $C^6H^{12}Cl^2$; Couturier obtient un mélange de $C^6H^{13}ClO$ (***) et de pinacoline; les rendements sont mauvais. Ils ne sont guère meilleurs avec le trichlorure de phosphore; cependant il retire une petite quantité de $C^6H^{12}Cl^2$, auquel il assigne la formule $(CH^3)^2 . CCl . ClC . (CH^3)^2$, sans produire d'ailleurs d'autres arguments que ceux invoqués par Friedel (identité avec le chlorure de Schorlemmer).

Les résultats sont plus satisfaisants avec PBr^3; les rendements en un bromure $C^6H^{12}Br^2$ atteignent 60 %; l'auteur n'a pas fait l'étude des 40 % restants.

Ce bromure, sous l'influence de l'oxyde d'argent, donne de la pinacoline; le carbonate de potasse donne un mélange de pinacoline et de pinacone. Il est identique au bromure de tétraméthyl-éthylène $(CH^3)^2 . C : C(CH^3)^2$, et, sous l'influence de la potasse alcoolique, il donne comme lui

(*) Nous croyons pouvoir dire ici, d'après nos souvenirs personnels, que l'étude de ces chlorures était le principal objectif de M. Friedel en engageant M. Couturier dans l'étude de la pinacoline.

(**) *Ann. chim. et phys.* (6), t. XXVI, p. 433 (1892).

(***) Ce produit signalé probablement par Friedel (*Dictionnaire*, t. II, p. 1206) comme produit de l'action de HCl sur la pinacone, a été étudié par M. Eltekow (*Berichte*, 1883, p 399).

ce dernier hydrocarbure. Sa constitution peut donc être représentée par la formule suivante :

$$(CH^3)^2CBr - BrC(CH^3)^2.$$

M. Couturier a cherché ensuite à étudier parallèlement le bromure de la pinacoline, mais, par suite de circonstances regrettables, il a dû s'en rapporter à une différence de points de fusion ; le bromure de pinacone fond à 171°, celui de pinacoline à 187°, mais tous deux se subliment, et l'auteur reconnaît lui-même l'insuffisance de la preuve.

Force lui est donc de faire appel aux expériences que Favorski (*) avait instituées pour préparer $(CH^3)^3.C.C:CH$; le chlorure qui a conduit Favorski à ce carbure intéressant est, nécessairement d'après M. Couturier, $(CH^3)^3.C.CCl^2.CH^3$; c'est là son principal argument.

Il est donc permis de conclure de ces expériences que PBr^5 donne avec la pinacone un dérivé symétrique, PCl^5 avec la pinacoline un dérivé dissymétrique ; M. Couturier conclut à la constitution cétonique de la pinacoline.

On peut faire à son argumentation plusieurs objections.

D'abord il n'a pas recherché si le bromure de pinacone, traité par KOH, ne donne pas également le carbure de Favorski $(CH^3)^3.C.C:CH$. De plus, son rendement est de 60 °/₀ ; les 40 °/₀ restants ne sont-ils pas des dérivés dissymétriques?

De son côté, M. Favorski n'a pas prouvé, que je sache (**), qu'il ne se forme pas de tétraméthyl-éthylène dans l'action de KOH sur le chlorure de pinacoline.

(*) *Berichte*, 1887, Ref., p. 781

(**) Nous ne connaissons le mémoire de M. Favorski que par l'analyse que nous indiquons ci-dessus.

Enfin M. Couturier argumente en comparant un chlorure à un bromure, ce qui est imprudent (*) dans une série où l'on a à craindre l'isomérisation.

Plus récemment, M. Kondakow (**) a préconisé une méthode pour la préparation du chlorure de pinacone (***), puis, étudiant l'action de KOH sur ce dernier, a isolé notamment :

Le tétraméthyl-éthylène : $(CH^3)^2 . C = C(CH^3)^2$;

Le diiso-propényle : $\frac{CH^2}{CH^3}\!\!>C-C\!\!<\frac{CH^2}{CH^3}$.

La comparaison est donc faite entre un dérivé chloré de la pinacoline et un dérivé chloré de la pinacone ; mais rien ne nous dit qu'il n'y a pas, dans les deux cas, des produits accessoires identiques, et nous ne pensons pas que l'étude comparative de ces deux réactions et des conditions dans lesquelles elles se font soit suffisamment complète pour permettre une conclusion certaine.

D'autre part, il nous semble imprudent de comparer à une réaction aussi énergique que celle de PCl^3 sur la pina-

---

(*) Cette crainte, que nous avons éprouvée à la lecture du travail de M. Couturier, était si justifiée que nous savons aujourd'hui que la pinacoline peut donner soit un dérivé dissymétrique, soit un dérivé symétrique suivant que l'on emploie PCl^5 ou PBr^5 :

$(CH^3)^3.C.CO.CH^3$	$(CH^3)^3.C.CO.CH^3$
$(CH^3)^3.C.CCl^2.CH^3$	$(CH^3)^3.C.CBr^2.CH^3$
$(CH^3)^3.C.C\equiv CH$	$(CH^3)^3.C.CO.CH^3$
	$(CH^3)^2.CH.COH(CH^3)^2$

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXII, p. 169 (1900).

(***) Nous n'avons pas utilisé cette méthode dans nos recherches, car elle ne nous semble pas présenter des garanties suffisantes; le produit renferme vraisemblablement la chlorhydrine de la pinacone.

cone, celle de PCl^5 sur la pinacoline, qui est beaucoup moins vive. Ces deux corps ont des fonctions différentes ; ne sommes-nous pas, dans l'un des cas, en présence d'une transposition moléculaire ?

En semblables circonstances, les chimistes se tirent souvent d'affaire en accordant plutôt leur confiance aux réactions lentes ; les réactions énergiques donneraient surtout des transpositions moléculaires.

Cette distinction serait plus ou moins valable s'il était prouvé que la substance considérée n'est, en aucun cas, spontanément isomérisable, en d'autres termes, qu'elle peut être *rigoureusement* représentée par une seule et même formule ; elle nous semble sans aucun fondement dès qu'on raisonne d'un individu isomérisable.

Imaginons, en effet, un mélange de deux isomères susceptibles de se transformer l'un dans l'autre, et de réagir, bien qu'avec une énergie différente, sur le même réactif.

On peut imaginer que, si l'on opère brusquement, tous les deux seront attaqués simultanément : il n'y aura pas d'isomérisation.

Au contraire, en modérant la réaction, on imagine que, à la limite, un seul des deux isomères sera attaqué, et comme, par définition, il y a transformation spontanée de l'un dans l'autre, c'est toujours l'isomère le plus apte à réagir qui sera atteint : il y aura isomérisation.

Nous ne pouvons donc espérer établir *a priori* une distinction entre les réactions normales et anormales.

Il est vrai que l'identité admise par Friedel entre les chlorures de pinacone et de pinacoline peut être considérée comme inexacte ; mais la formation du chlorure de la pinacoline n'est-elle pas le résultat d'une isomérisation pendant

l'action de PCl^5 ? Il est impossible de répondre à cette question avec les expériences qui précèdent.

Quant à moi, sans m'attacher plus que de raison à l'étude des dérivés halogénés de la pinacone, qui, sauf peut-être lorsqu'ils sont préparés par la méthode de Baeyer-Thiele (*), ne présentent aucune garantie de pureté, j'ai fait tous mes efforts pour étudier à fond l'action de PCl^5 sur la pinacoline.

Dans ce cas, la découverte d'un produit symétrique, même en quantité très petite, eût été la trace de la transposition moléculaire. Force eût été d'admettre que la pinacoline contenait l'oxyde. Cependant l'inverse de la proposition ne peut être admis : si la pinacoline avec PCl^5 donne quantitativement $(CH^3)^3 . C . CCl^2 . CH^3$, il ne s'ensuit pas forcément qu'elle réponde à la formule cétonique. Il y a peut-être eu transposition moléculaire complète à partir de $(CH^3)^2 . C — C (CH^3)^2$.
(les deux C reliés par O)

Je crois avoir démontré que l'étude des dérivés halogénés, si elle nous instruit d'une manière pleine d'intérêt sur les allures de la pinacoline, ne peut en aucune façon nous donner seule la solution du problème délicat que je résumerai comme suit :

A partir de la pinacone, combinaison symétrique, et en passant par la pinacoline, nous arrivons à un chlorure auquel nous serions en droit d'attribuer RIGOUREUSEMENT *la formule* $(CH^3)^3 . C . CCl^2 . CH^3$. *Déterminer à quel moment s'est faite la transformation que nous constatons dans le squelette carboné.*

(*) *Berichte*, 1901, p. 2856.

Est-ce dans le passage de la pinacone à la pinacoline ou dans celui de la pinacoline au chlorure?

II. — Constitution de l'alcool pinacolique. Friedel et Silva (*) avaient obtenu par hydrogénation de la pinacoline un alcool qui, « d'après son mode de formation et d'après ses propriétés, est un alcool tertiaire ».

Cet alcool est reconnu, par les mêmes chimistes (**), donner un iodure se décomposant facilement en acide iodhydrique et un hexylène bouillant vers 70° (***). Cet iodure agit sur l'acétate d'argent, et « la formation d'acétate » est accompagnée de celle d'une assez grande quantité d'hexylène.

Ce dernier hexylène régénère, par addition de HI, un iodure qui paraît identique à l'iodure primitif.

L'éther chlorhydrique (éb. 112° - 114°) n'est pas identique avec celui obtenu par chloruration du diisopropyle (118° - 120°). Signalons en passant que les recherches de Silva, poursuivies à cette époque en vue de relier l'histoire du diisopropyle à celle de la pinacone, n'ont guère donné de résultats (IV).

L'oxydation de l'alcool régénère la pinacoline.

La pinacoline étant pour Friedel $(CH^3)^2 . C — C(CH^3)^2$, (les deux atomes C reliés par O)

il admettait pour l'alcool la formule $(CH^3)^2 . C(OH) . CH(CH^3)^2$, et, bien qu'il n'ait tiré aucune conclusion relativement à

(*) *Bull. de la Soc. chim.*, 19, 98 (1873).

(**) *Ibid.*, 146.

(***) *Dictionnaire de Wurtz*, t. II, p. 1025.

(IV) L'étude de PCl^5 sur C^6H^{12} vient de nous donner la raison de cet insuccès.

celle du carbure de déshydratation, il nous est permis de l'identifier avec le tétraméthyl-éthylène étudié plus tard.

Mais la synthèse de la pinacoline au moyen de l'acide triméthyl-acétique avait convaincu les chimistes de la réalité de la formule cétonique $(CH^3)^3 . C . CO . CH^3$. Il leur semblait que celle-ci dût entraîner la constitution de l'alcool $(CH^3)^3 . C . CH(OH) . CH^3$, et, sans avoir besoin d'autres preuves, ils adoptaient (*) pour l'hexylène de Friedel la formule $(CH^3)^3 . C . CH : CH^2$.

On ne prenait pas garde cependant que M. Eltekow avait entretemps découvert le tétraméthyl-éthylène (Éb. 73°) par la méthylation du triméthyl-éthylène; personne ne pensait à l'identifier avec le carbure de Friedel.

A vrai dire, l'étude analytique de l'alcool pinacolique était momentanément abandonnée; elle ne devait être reprise que par M. Couturier.

Malheureusement, ce chimiste, convaincu par l'argument rappelé à propos du bromure, n'a cherché dans l'étude de l'alcool qu'une confirmation aux idées de Butlerow. Il l'a trouvée dans des mesures physico-chimiques, et il a cru pouvoir faire plier devant l'ensemble de son argumentation les faits d'ordre chimique qu'il lui avait été donné de mettre en lumière.

L'alcool pinacolique, à l'égard de la vitesse et de la limite d'éthérification, a, d'après M. Couturier, des allures très nettes d'alcool secondaire; c'est le seul argument qu'il invoque. Étudiant ensuite le bromure de l'alcool pinacolique et son action sur la potasse, il isole deux hexylènes :

1° Le tétraméthyl-éthylène, qu'il identifie soigneusement;

(*) Voir à ce propos le *Traité de Bilstein*.

2° Un second carbure, nettement différent du précédent et auquel l'auteur attribue, d'une façon absolument arbitraire, la formule dissymétrique $(CH^3)^3 . C . CH : CH^2$.

Ce qu'il a eu en vue, et très bien prouvé d'ailleurs, c'est la différenciation des deux carbures. L'un étant symétrique, il lui a semblé que l'autre devait forcément être dissymétrique. Ce dernier était considéré par lui comme le produit normal de déshydratation de l'alcool, le tétraméthyl-éthylène étant le résultat d'une isomérisation.

On voit que toute l'argumentation de M. Couturier s'appuie sur la réaction de Favorski et sur les déterminations physico-chimiques de l'alcool.

Cependant si, revenant à la formule de Friedel, dont les raisons nous paraissent d'ailleurs très saines, on cherche à interpréter les expériences de M. Couturier, on voit que le bromure peut donner normalement naissance à deux carbures :

$$(CH^3)^2 . C = C (CH^3)^2.$$

$$(CH^3)^2 . CH - C \lessgtr^{CH^2}_{CH^3}.$$

Nous prouverons d'ailleurs, au cours de ce travail, que le carbure trouvé par M. Couturier n'a en rien les réactions d'un composé dissymétrique, et qu'il n'existe pas un seul fait d'ordre chimique permettant d'attribuer à l'alcool pinacolique la formule dissymétrique universellement adoptée aujourd'hui.

III. — Parenté de la pinacoline avec l'acide triméthylacétique. Friedel et Silva signalent que l'oxydation de la pinacoline donne, en rendements théoriques, l'acide trimé-

thyl-acétique. C'est Butlerow qui établit la constitution de ce dernier, et, en opérant la synthèse de la pinacoline, propose la formule généralement admise aujourd'hui.

Qu'on nous permette d'abord d'anticiper un peu sur les expériences qui vont suivre pour constater qu'il ne nous a jamais été possible, malgré des expériences très nombreuses, malgré les conseils autorisés de notre maître M. Friedel, d'obtenir, par oxydation de la pinacoline, le rendement théorique en acide triméthyl-acétique. Il se forme en même temps un produit volatil, soluble dans l'eau, et qui donne la réaction de l'iodoforme.

Il ne nous a pas été possible d'isoler l'acétone, qui se forme vraisemblablement à côté de l'acide triméthyl-acétique, et cependant notre observation nous semble jeter un doute sur les conclusions que l'on a tirées analytiquement de l'oxydation de la pinacoline.

De ce que celle-ci donne par oxydation $(CH^3)^3 . C . COOH$, s'ensuit-il qu'elle doive répondre à la formule $(CH^3)^3 . C . CO . CH^3$? Pourquoi la transposition que l'on invoque dans la déshydratation de la pinacone ne se ferait-elle pas, exclusivement ou principalement, dans l'oxydation?

J'avoue que, de cette réaction *analytique*, rien ne me convainc, et que mes doutes se trouvent renforcés par l'existence probable d'acétone dans les produits d'oxydation.

Reste la réaction *synthétique* : le chlorure de triméthylacétyle donne, avec le zinc-méthyle, la pinacoline.

Butlerow a déduit de ses expériences l'identité du produit synthétique avec celui obtenu par la pinacone. Quelle est la valeur absolue de cette déduction? La pinacoline de Friedel est-elle seulement pure? Est-il possible d'obtenir par la réaction de Butlerow une quantité de produit suffisante pour

se prononcer sur une question aussi délicate que l'identité de deux produits liquides dont le point d'ébullition n'a jamais été déterminé d'une manière précise, pas plus que le point de congélation, et dont aucune étude analytique *quantitative* n'a été exécutée?

Cependant, l'argumentation de Butlerow semblait se confirmer par les recherches ultérieures de M. Eltekow (*), qui annonçait avoir isolé $(CH^3)^2 . \underbrace{C — C}_{O} (CH^3)^2$ par l'action de KOH sur $(CH^3)^2 . CCl . (OH) C . (CH^3)^2$. Ce produit nouveau était décrit comme fixant l'eau avec énergie pour donner de la pinacone.

Mes essais ne se trouvent pas concorder avec les expériences du savant russe : le produit que j'ai obtenu, privé de pinacone par rectification, n'agit pas sur l'eau d'une manière sensible.

Nous avions d'abord formé le projet de soumettre la réaction d'Eltekow à une étude approfondie, jugeant que l'auteur avait laissé de côté tous les phénomènes pouvant donner naissance à des produits du genre de

$$(CH^3)^2 . C(OH) . C \lessgtr^{CH^2}_{CH^3}.$$

Cependant, nous n'y avons pas donné suite jusqu'aujourd'hui, d'abord parce que ces recherches ne nous ont pas semblé nécessaires à nos conclusions générales, et ensuite que le tétraméthyl-éthylène dont s'est servi M. Eltekow n'étant pas susceptible d'être obtenu pur, nous avons reculé devant les

(*) *Berichte*, 1883, p. 399

difficultés apparemment insurmontables d'un semblable travail.

Par l'examen, peut-être sévère, que je viens de faire des réactions suffisamment connues de la pinacoline, on voit que, en s'en tenant aux faits bien prouvés antérieurement à mes recherches, il n'est pas permis de considérer la formule de Butlerow comme établie.

L'étude des chlorures de pinacone et de pinacoline ne contient que les apparences d'une solution ; la constitution de l'alcool pinacolique est chimiquement inconnue, et l'opinion de M. Couturier, considérant le tétraméthyl-éthylène qui en dérive comme un produit d'isomérisation, arbitraire ; enfin, l'oxydation de la pinacoline ne prouve nullement qu'elle soit dissymétrique.

Reste donc uniquement l'argumentation basée sur l'identité du produit synthétique avec la pinacoline de Friedel. C'est une base bien précaire pour asseoir toutes les conceptions que les chimistes se sont évertués à donner de cette suite de transpositions moléculaires.

Et puis, dès l'instant que l'on invoque, sans toujours les prouver, les transpositions moléculaires, pourquoi ne pas admettre qu'il s'en fait une dans la synthèse? Pourquoi ne pas admettre que le produit, virtuellement dissymétrique, devienne spontanément symétrique? En réalité, avec les faits admis par Butlerow, on peut fonder une théorie diamétralement opposée à la sienne : il suffit de déplacer la transposition moléculaire. Celle-ci, fait établi lorsqu'on envisage l'ensemble des réactions, devient une hypothèse dès l'instant que l'on cherche à en préciser la place.

Je sais que l'on peut invoquer, en faveur de la formule

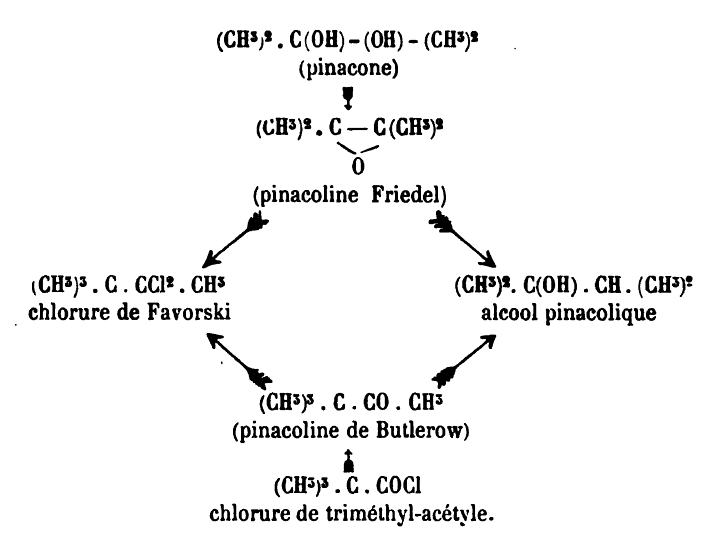
dissymétrique, la réaction de l'hydroxylamine. Cependant je ne pense pas que des faits de ce genre puissent permettre d'étayer une constitution. Pour dire toute ma pensée, je les juge artificiels. La formation d'une oxime est-elle toujours la preuve de la présence de . CO.? On sait que certaines cétones ne donnent pas la réaction. N'existe-t-il pas certains oxydes qui réagissent sur l'hydroxylamine? Je ne crois pas que cette dernière fonction soit suffisamment connue pour émettre sur ce point un avis catégorique.

Encore une fois, cette manière de raisonner, acceptable lorsqu'il s'agirait d'un corps susceptible d'être représenté *rigoureusement* par une formule *simple* et *unique*, cesse de l'être dès qu'il est question d'un sujet isomérisable.

Les partisans de la formule cétonique admettent que $(CH^3)^2 . C — C (CH^3)^2$ (les deux C reliés par O) s'isomérise spontanément et complètement en $(CH^3)^3 . C . CO . CH^3$. D'autre part, on est d'accord pour attribuer à l'oxyde d'éthylène la *seule* formule $CH^2 — CH^2$ (reliés par O). Si cela est vrai, on trouvera certainement, parmi les innombrables combinaisons possibles et que nous ne prévoyons que bien incomplètement, d'autres oxydes dont les tensions de formation en cétone seront très variables. A la limite, la combinaison sera un oxyde et réagira cependant comme cétone sur l'hydroxylamine, même si nous admettons que ce réactif n'exerce aucune influence sur la fonction oxyde.

Jetant maintenant un coup d'œil d'ensemble sur les faits tels qu'ils étaient connus avant les recherches qui seront décrites dans ce mémoire, nous pouvons les représenter

d'une manière aussi simple que lumineuse par le tableau suivant. Nous nous y tenons aux faits, conservant à la pinacoline de Butlerow la constitution dissymétrique qu'exigerait son origine, à la pinacoline de Friedel la formule découlant normalement de celle de la pinacone.



L'identité des deux pinacolines, admise par Butlerow, nous semble devenir un fait évident *a priori;* en même temps elle prend un rang parmi ceux d'une importance réellement philosophique, car on prévoit que ni l'une ni l'autre des deux formules proposées n'est capable de représenter seule sa constitution.

De plus, le parallèle que nous venons de faire nous amène à examiner la valeur du terme « transposition moléculaire » que l'on a employé pour qualifier les changements de structure carbonée qui se produisent au cours des réactions de la pinacoline.

A mon sens, il devrait être réservé aux transformations

de produits moins stables en un autre isomère plus stable; les exemples de ce genre sont nombreux (cyanate ammonique en urée, carbonate sodico-phénilique en salicylate, etc.).

Au contraire, ce terme me paraît impropre lorsqu'il y a réversibilité.

C'est le cas de la pinacoline. Pour mieux dire, les faits concernant la pinacoline étant mal connus, on leur a appliqué le terme de « transposition moléculaire », supposant à tort que le squelette cétonique formé dans la pinacoline persistait dans tous ses dérivés et notamment dans l'alcool.

Or l'alcool pinacolique est une combinaison symétrique des mieux caractérisées; il s'ensuit que ces modifications de structure sont dues, non pas à la stabilité plus ou moins grande du squelette carboné, comme on l'a voulu jusqu'ici, mais à des raisons plus profondes dépendant de la nature des fonctions entrant en jeu. C'est un cas d'équilibre chimique, et il diffère profondément de ce que l'on peut considérer à bon droit comme une transposition moléculaire.

On voit combien cette simple question de la constitution de la pinacoline, dès qu'on cherche à la résoudre d'une manière rigoureuse, soulève de problèmes difficiles et importants. Moi-même, absorbé peu à peu par une étude d'abord accessoire pour le but que je m'étais donné, j'ai fini par y consacrer le meilleur de mes efforts pendant neuf ans et me suis trouvé contraint de lui donner un développement dont j'aurais à m'excuser si je n'avais fait entrevoir dans cette introduction que mon sujet touche à la notion même de l'individualité chimique.

En rédigeant ce mémoire, j'ai voulu lui conserver la forme sous laquelle il s'est développé lui-même selon les exigences et avec les mécomptes du travail quotidien ; j'ai voulu qu'il reflétât aussi fidèlement que possible mes notes de laboratoire. Ce mode de rédaction a l'inconvénient d'être peu lisible couramment. Cependant un travail de chimie n'est pas fait pour être lu, mais pour être étudié, et la forme que j'ai finalement adoptée a le précieux avantage de permettre à chacun de se rendre compte de la valeur absolue de mes conclusions, et de donner à la critique des éléments d'appréciation suffisants, sans l'obliger à de nouvelles expériences.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation et propriétés générales de la pinacoline.

CHAPITRE PREMIER

La Pinacone.

---

§ 1. — Préparation.

Ce produit a d'abord été préparé dans mon laboratoire par la méthode de Friedel, en y introduisant toutefois le perfectionnement apporté par Thiele : substitution de la solution de potasse caustique à celle du carbonate.

Généralement, on opérait dans une série de ballons refroidis. Lorsqu'on veut mettre en œuvre une quantité notable d'acétone tout en maintenant le mélange froid, il est donc nécessaire d'employer une quantité de ballons telle qu'il ne faut pas penser à y adapter des réfrigérants ascendants.

J'ai fait suivre ce mode opératoire en ayant cependant soin de surmonter les ballons de tubes larges et d'une longueur d'une vingtaine de centimètres, qui avaient pour effet de diminuer l'évaporation.

Dans plusieurs séries variant de quatorze à vingt ballons contenant chacun 100 c. c. d'acétone, le rendement en pinacone n'a pas dépassé 7 à 10 °/₀ du poids de l'acétone.

Croyant toujours à la nécessité de refroidir, j'ai fait alors

construire un appareil spécial qui présentait sur les ballons d'incontestables avantages. C'était un récipient en cuivre d'environ 40 centimètres de diamètre et de 15 centimètres environ de hauteur; tout l'appareil, y compris le couvercle, est traversé par des courants d'eau froide; de plus, un serpentin intérieur, où circule un courant d'eau, refroidit la lessive alcaline à sa partie supérieure. Le couvercle est muni de deux trous, l'un pour l'introduction du sodium, l'autre, muni d'un réfrigérant métallique, permettant la sortie du gaz.

L'emploi de cet appareil a été abandonné dès que j'eus reconnu que les rendements en pinacone sont à peu près les mêmes lorsqu'on laisse le mélange s'échauffer. C'était un progrès considérable dans cette fastidieuse préparation.

Le nouvel appareil se compose d'une batterie de six ballons de 5 litres; chacun d'eux, muni d'un bouchon de caoutchouc, est mis en relation avec un grand réfrigérant avec tube central de cuivre; chaque réfrigérant est commandé par un robinet à eau; les ballons sont placés sur des valets et entourés chacun d'un récipient en cuivre vide, qui servirait seulement en cas d'accident.

Tous les ballons sont placés sur une sole peu élevée, de manière que l'extrémité supérieure des tubes réfrigérants placés verticalement soit à hauteur d'homme. On s'arrange de manière qu'ils émergent tous d'une tablette sur laquelle l'opérateur a toutes facilités pour manipuler le sodium. Celui-ci, pesé en bloc pour une opération, est divisé en morceaux à peu près égaux au moyen d'un coupe-racines et introduit par le tube du réfrigérant.

On verse dans chaque ballon 2 litres de solution de KOH (dens. 1.20) et 1,5 litre d'acétone vendue comme titrant 99-100 %.

L'introduction du sodium provoque l'ébullition du produit et l'on veille seulement à ce que celle-ci ne devienne pas trop violente.

On peut introduire tout le sodium en une demi-journée, mais la pinacone semble cristalliser plus facilement lorsqu'on

introduit le métal en deux fois : 1 kilogr. le matin et le reste l'après-midi.

D'ailleurs, cette opération tout empirique ne se comporte pas toujours de même; les rendements peuvent varier de 10 à 15 °/ₒ de leur valeur et, partant, il est bien difficile d'indiquer sûrement les meilleures conditions à réaliser.

La quantité de 1800 gr. de sodium pour les six ballons est recommandable. Avec cette même quantité, l'attaque des dernières portions est souvent difficile, tandis que d'autres fois elle se fait très aisément jusqu'au bout.

Le lendemain, on décante ensemble les couches supérieures des ballons après avoir fait passer le liquide à travers une fine toile métallique pour retenir quelques croûtes qui surnagent parfois et ne disparaissent que difficilement par l'eau.

La fluidité du liquide décanté varie souvent dans deux opérations qui sembleraient avoir été faites dans des conditions identiques.

Nous ne lui faisons subir aucun lavage, et nous l'introduisons directement dans l'appareil distillatoire. Celui-ci se compose d'une marmite cylindrique à fond plat, en cuivre rouge, qui a environ 35 centimètres de hauteur et 17 centimètres de diamètres.

Elle est divisée par le milieu de sa hauteur, et les deux parties, munies de rebords plats avec armature en fer, sont susceptibles d'être réunies solidement au moyen de boulons d'acier par l'intermédiaire d'une lame de plomb. Cette ouverture, très utile au début de nos essais, a diminué d'importance depuis que nous avons observé que le résidu de la distillation peut être enlevé presque complètement de l'appareil à chaud par déversement.

La partie supérieure du couvercle se termine par une tubulure; on y adapte, au moyen d'un bouchon de liège, un tube simple à distillation, et l'on refroidit la vapeur par un réfrigérant de Liebig muni d'un tube central en cuivre.

Le rebord médian du récipient repose sur un solide trépied en fer; on chauffe au moyen d'un très fort bec de Bunsen.

La distillation se fait comme il est dit dans le tableau suivant; la seule précaution à prendre, c'est d'éviter l'obstruction du réfrigérant, principalement par l'hydrate de pinacone vers 130 à 140°. Dès que la pinacone anhydre passe, la cristallisation est moins facile; dans tous les cas, elle cesse vers 190°; à une température supérieure, vers 200°, il se forme de nouveau de l'hydrate, preuve d'une réaction pyrogénée.

La distillation étant terminée, on renverse le récipient encore chaud et l'on recueille ainsi une résine brune, qui paraît homogène et dont la quantité est assez considérable; celle-ci contient environ 2.70 % de cendres. L'appareil est ainsi prêt pour une distillation suivante.

Exp. 1.

Série I.

	KOH (dens. 1,20)	Acétone.	Na.	Distillation I.				Produit distillant au-dessus de 100°. — Total.
				-100°.	100-150°.	150-200°.	200°.	
I	12 lit.	9 lit.	1800 gr.	2,5 lit.	603 gr.	905 gr.	345 gr.	1853 gr.
II	»	»	»	3,6	620	950	565	2235
III	»	»	»	3,0	600	830	350	1780
IV	»	»	»	3,6	545	850	435	1820
V	»	»	»	4,0	550	905	370	1825
VI	»	»	1600	5,0	180	850	390	1420
VII	»	»	1925	4,1	390	750	350	1490
VIII	»	»	1925	4,4	405	600	370	1375
IX	»	»	1800	2,6	675	1,010	466	2151
X	»	»	»	3,9	610	920	600	2130
XI	»	»	»	4,0	480	980	610	2070
XII	»	»	»	4,6	540	890	—	—

Distillations complémentaires (*) :

Dist. II.

{ Fract. - 100° (Dist. I).
{ 6 lit. - 100° (Dist. III).

- 62°	11,5 lit.
62 - 81	17,85
81 - 82	5
82 - 84	9
84 - 100	2,10
100 - 130	1.5
130 - 150	0,6
150. . .	450 gr.

Dist. III.

Fract. 100 - 150° (Dist. I).

- 100°	6,0 lit.
100 - 120	37 gr.
120 - 130	60
130 - 150	227
150 - 190	850
190 - 205	110
Rés. solide.	138

Série II.

	KOH (dens. 1,20)	Acétone.	Na.	Distillation. -100°	100-150°	150-200°	200°	Résidu.	Produit distillant au-dessus de 100°. — Total.
I	12 lit.	9 lit.	1800 gr.	3,0 lit.	300 gr.	780 gr. crist.	300 gr.	—	1380 gr.
II	»	»	»	3,0	398	930 n. crist.	415	—	1743
III	»	»	»	2,80	280	1000 n. crist.	615	—	1895
IV	»	»	»	2,50	370	760	545	—	1675
V	»	»	»	3,30	578	980	560	—	2118
VI	»	»	»	2,90	500	850	505	—	1855
VII	»	»	1900	3,10	150	850	275	—	1275
VIII	»	»	1900	2,20	250	800	210 A	2050 gr.	1260
IX	»	»	1900	2,60	340	700	440	2090	1480
X	»	»	1900	2,20	370	700	445	—	1515
XI	»	»	1900	2,20	358	785	545	—	1688
XII	»	»	1800	2,80	445	800	565	—	1810

(*) Jusque 100°, on s'est servi du grand appareil à distillations fractionnées décrit par MM. Morin et Claudon (Wiesnegg, constructeur à Paris). Au-dessus de 100°, d'un simple ballon distillatoire.

Les produits au-dessus de 200° ont donné, par addition d'eau, 120 gr. de pinacone hydratée.

Distillations complémentaires (*) :

Fract. 100-150° (4305 gr.).		Fract. sous 100°.	
-100°	4 lit.	- 63°	7 lit.
100-150	340 gr.	63- 80	8
150-200	617	80- 82	10
200. . .	97	82-100	5,9
		100-150	920 gr.
		150-200	450
		200. . .	60

Les produits distillant au-dessus de 200° traités par l'eau donnent une certaine quantité d'hydrate de pinacone négligeable pour le calcul des rendements.

Celui-ci est, pour la série I :

Acétone, 108 lit. (86 kgr.). Pinacone totale, 11,8 kgr. Rendement, 14 %.

En choisissant dans les deux séries toutes les opérations faites avec 1800 gr. de sodium :

Acétone, 135 lit. (108 kgr.). Pinacone totale, 16,2 kgr. Rendement, 15 %.

D'après Thiele (**),

Acétone, 1 lit. (0kgr8). Pinacone, 110 gr. Rendement, 14 %.

D'après Friedel (***),

Acétone, 600 à 700 gr. Pinacone, 30 gr. Rendement, 4,6 %.

Notre calcul s'établissant sur une plus grande opération, a chance d'être plus conforme à la réalité que celui de M. Thiele.

(*) Voir note p. 23.

(**) *Berichte.*

(***) *Dictionnaire de Wurtz,* t. II, p. 1025.

Par contre, notre produit était vraisemblablement moins pur que celui du savant allemand.

Quoi qu'il en soit, la manière d'opérer que nous proposons a de sérieux avantages, puisqu'elle exige le minimum de surveillance et qu'elle permet de préparer aisément en deux journées environ 900 gr. de pinacone.

§ 2. — CONSIDÉRATIONS SUR LA PRÉPARATION DE LA PINACONE.

L'explication de la production de pinacone par l'action du sodium sur l'acétone semble bien simple, et elle n'a pas, que nous sachions, donné matière à discussion.

Laissons de côté les réactions déshydratantes qui donnent naissance notamment, ainsi que l'a démontré M. Tissier (*), à de l'oxyde de mésityle et à de la phorone.

On admet qu'il y a, par le contact du sodium et de l'acétone en présence de l'eau, deux réactions en quelque sorte indépendantes, l'une donnant l'alcool isopropylique, l'autre la pinacone. Les essais tendant à favoriser l'une aux dépens de l'autre peuvent être considérés comme n'ayant jamais donné de résultats.

Il semble prouvé aussi que la pinacone ne constitue pas un degré intermédiaire inférieur de la réduction, le second étant occupé par l'alcool isopropylique.

Je ne veux ni défendre ni combattre l'une ou l'autre de ces manières de voir; je crois, en réalité, que nous ne savons rien sur le mécanisme de ces phénomènes. Cependant, il me semble intéressant, précisément pour prouver le néant de nos connaissances, de jeter un coup d'œil sur le tableau précédent.

Autant qu'il est permis d'établir un parallèle entre des opérations qui se refusent à toute concordance, la quantité de

(*) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXIX, p. 376.

pinacone paraît augmenter parallèlement avec la proportion de sodium employé, et cela jusqu'à une certaine limite correspondant à 1800 gr. de métal; puis, la quantité de ce dernier étant dépassée, il semble qu'il y ait diminution du rendement en pinacone.

Un autre fait est plus important encore, et celui-ci est irréfutable.

Nous avons dit que l'on soumet à la distillation le produit simplement décanté et non lavé.

Exp. 2. L'une des opérations citées antérieurement (avec 1900 gr. Na) a été divisée en deux parties égales, la grandeur du récipient distillatoire nécessitant toujours cette division.

La première, distillée comme d'ordinaire, a donné une proportion moyenne de pinacone; la seconde a été divisée comme suit :

I. — 800 c. c. = 730 gr. que l'on a fractionnés tels quels dans un ballon distillatoire. (Voir ci-dessous Dist. I.)

II. — 800 c. c. = 730 gr. que l'on a mis en contact de son volume d'eau pendant douze heures, puis acidulé par HCl et décanté immédiatement. La distillation à la vapeur de l'eau de lavage n'a donné aucun produit insoluble. Le produit, décanté et séché à $CaCl^2$, a été distillé dans un simple ballon distillatoire. (Voir ci-dessous Dist. II.)

III. — Le restant (1840 gr.) a été distillé dans le récipient de cuivre. (Voir ci-dessous Dist. III.)

Dist.	I.	II.	III.
-100°	260	45	750 c. c.
100-150	25	42	180
150-200	100	18 peu de crist.	200
200-250	80	65	17
250-290	|	34 liquide	|
Rés.	230	108	560

Les portions 150-200° des Dist. I et III présentent tous les

caractères de la pinacone brute et donnent de la pinacoline par l'action de l'acide sulfurique. La même portion de Dist. II se différencie des précédents par son aspect, et la présence des quelques cristaux qu'elle contient semble pouvoir être attribuée à un lavage incomplet.

D'une autre préparation de pinacone exécutée avec 1800 gr. de sodium, comme dans les séries précédentes, et ayant donné comme d'ordinaire de bons rendements en pinacone brute, on a prélevé deux essais de 800 c. c. chacun; on les a traités comme suit : Exp. 3.

L'addition d'eau donne une sorte d'émulsion jaune-orangé à réaction alcaline; on y ajoute, en agitant très soigneusement, une solution titrée d'acide sulfurique dont le facteur était 1.71; après addition de 20 c. c., le mélange est encore alcalin; après une nouvelle addition de 5 c. c., la réaction devient acide, mais ne reste pas telle; il faut au total 50 c. c. de la solution titrée pour provoquer une acidité persistante. Dès que l'alcalinité de la solution disparaît, le mélange change d'aspect, et la séparation des deux couches se fait nettement. On décante, on lave à l'eau, et on sèche à $CaCl^2$. On distille dans un simple ballon distillatoire :

	Essais.	I.	II.
a)	-100° . . .	81 gr.	9 gr.
b)	100-150 . . .	65	24
c)	150-200 . . .	20	27
d)	200-250 . . .	157	134
e)	250-300 . . .	74	55
f)	Résidu	73	98

De ces deux essais, on a soumis de nouveau à la distillation fractionnée, mais en se servant de l'appareil Le Bel-Henninger : 1° les fractions *a* réunies (voir ci-dessous Dist. I); 2° au résidu on a ajouté les fractions *b* (voir ci-dessous Dist. II); 3° enfin au Exp. 4.

résidu de la Dist. II on a ajouté la fraction *c* (voir ci-dessous Dist. III).

Dist.	I.	II.
Poids mis en œuvre . . .	90 gr.	83 gr.
– 90°. . .	70	39
90 – 100 . . .	1 c. c.	4,5 c. c.
100 – 110 . . .	2 c. c.	3 c. c.
Rés. . . .	18 gr.	25 gr.

Dist. III.

Poids mis en œuvre . . .	45 gr.
– 150°. . .	14
150 – 160 . . .	5
160 – 165 . . .	3
165 – 190 . . .	9
190 – 200 . . .	2
Rés. . . .	14

On voit que les lavages acides empêchent complètement la formation de la pinacone.

L'alcalinité du liquide décanté brut est donc indispensable à la formation de pinacone; l'acide n'a pas transformé la pinacone en pinacoline. De son côté, le liquide aqueux n'a rien enlevé qui ressemble à la pinacone ou à la pinacoline.

On remarquera que la pinacone est remplacée dans ce cas par un liquide à point d'ébullition élevé. Celui-ci n'est pas sans analogie avec les résidus de la rectification de la pinacoline.

CHAPITRE II.

La pinacoline. Préparation et produits accessoires.

En vue de préparer la pinacoline, je me suis servi de la pinacone brute, dont j'ai donné antérieurement la préparation : des essais m'ont démontré qu'il n'y a aucun avantage à amener la pinacone à un plus grand état de pureté : le travail que cette purification impose est très important, les rendements peu ou point modifiés.

Friedel a proposé de préparer la pinacoline par distillation de la pinacone avec l'acide sulfurique dilué; les rendements de cette méthode n'étant pas très satisfaisants, j'avais cherché à la modifier de la manière suivante. L'acide dilué dont on se sert (1 : 4) agit sur la pinacone en la dissolvant; la solution décantée soumise à l'action de la vapeur d'eau donne de la pinacoline sans résidu notable. On répète plusieurs fois l'agitation avec le nouvel acide. Il arrive un moment où l'acide n'extrait plus rien. Le résidu est à peu près égal à celui que l'on obtient avec la méthode Friedel ; les rendements en pinacoline ne sont guère meilleurs. Le résidu se retrouve également lorsqu'on fait usage de pinacone cristallisée.

Exp 5.

	I. — Méthode Friedel.			II. — Méthode par épuisement.		Distillation complémentaire de I et II	
Pinacone. .	2000			2400		—	
-100°. .	92			131		113	
100-115. .	400	20 %	26 %	560 (23 %)	32 %	1120	26 %
115-120. .	35			75		15	
Rés. .	240			400		670	

La pinacoline obtenue par ce moyen a été soumise à six nouvelles rectifications :

Rect.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Poids mis en œuvre . .	—	766	537	395	329	250
– 100° . . .	129	19				
– 104 . . .		162				
– 105 . . .				30		
– 105,4 . . .					17	19
– 105,6 . . .			55			
– 105,8 . . .				329		
– 106,0 . . .						
– 106,1 . . .						197
– 106,2 . . .					250	
– 107,0 . . .		537	395			
– 108 . . .	827					
– 110 . . .	69					
Rés. . . .	128	47	80	35	61	33

La distillation des premières gouttes de VI donne l'odeur de la pinacoline pure, toute différente de celle que l'on perçoit dans les opérations précédentes.

Le produit principal de cette même rectification (250 gr.), mélangé (1 c. c.) à l'acide chlorhydrique concentré et incolore (4 c. c.), donne de suite une coloration rouge et une séparation de produit huileux. Le produit pur de VII (197 gr.) donne exactement les mêmes phénomènes.

Cet échantillon, apparemment moins pur que celui que nous avons utilisé dans toutes nos recherches, se comporte cepen-

dant vis-à-vis du sodium de la même manière que la pinacoline que nous envisageons comme pure (*).

On peut voir que, par les méthodes que nous venons de décrire, les quantités produits de tête sont assez importantes. M. Couturier en a isolé du bipropényle. J'ai remarqué de mon côté que certaines fractions se prennent par la conservation en une masse d'aspect cotonneux qui semble tout à fait sèche. Il y aura lieu de rechercher si ce corps solide n'est pas autre chose que du bipropényle polymérisé.

Quant au produit pur de ces rectifications, je l'appellerai « pinacoline Friedel ». Il est douteux qu'elle soit absolument identique à la pinacoline obtenue par H^2SO^4 concentré, que j'ai appelée pinacoline ordinaire. Pendant toute une période de mes recherches, j'ai transformé la pinacoline Friedel par solution et séjour dans l'acide chlorhydrique concentré. Je supposais que, n'ayant subi qu'imparfaitement le contact de l'acide, elle n'était qu'incomplètement isomérisée.

Il est douteux que la méthode à l'acide sulfurique concentré proposée par Scholl et Schibig (**) conduise à de meilleurs rendements que la méthode Friedel ; mais elle a l'avantage de donner très peu de produits de tête, ce qui est une garantie pour la pureté du produit et le succès de sa purification ; c'est pourquoi nous lui avons donné la préférence.

Un ballon de 1 litre contenant 400 gr. de pinacone plonge dans un récipient de cuivre contenant de l'eau incessamment renouvelée ; le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant,

---

(*) Mis en œuvre 197 gr.

1re hydrogénation.		2e hydrogénation.		
Brut	172 gr.		137 gr.	
-121°	148	-119°	14	
Rés.	20	119-120°	15	
		120-121°	100	Cong. 3°5
		Rés.	6	

(**) *Berichte*, 28, 1364.

et par la partie supérieure de ce dernier on fait couler goutte à goutte 400 gr. d'acide sulfurique concentré. On surveille l'opération de manière qu'aucun échauffement ne se produise; on agite de temps en temps le ballon. Aussitôt l'acide introduit, on verse le mélange dans une grande quantité d'eau et on distille à la vapeur.

La pinacoline brute ainsi obtenue est loin d'être pure; elle est souillée principalement par des produits à point d'ébullition élevé, et ceux-ci sont en quantité d'autant plus considérable qu'on prolonge la distillation plus longtemps; elle donne par une série de rectifications la pinacoline pure.

Exp. 6. Voici quelques indications pour les rendements. Le pourcentage est établi à partir de la pinacone brute.

	I.	II.	III.
Pinacone	21530 gr.	17180 gr.	8000 gr.
Pinacoline brute . . .	9560	9600	3356
Id. °/o . .	44	56	44
Pinacoline dist. 100-115°	5758	4913	2395
Id. °/o . .	27	28,5	30

Ce résultat doit être comparé à la distillation complémentaire (Exp. 5), laquelle donne 26 °/o.

La préférence reviendrait donc encore à la méthode de Friedel, où l'on bénéficie des produits de tête en quantité plus importante que dans la méthode par H^2SO^4 concentré. Mais, comme nous l'avons dit, les garanties de cette dernière méthode sont plus grandes au point de vue de la pureté.

Les têtes des deux premières rectifications de la pinacoline brute renferment une forte proportion de produits solubles dans l'eau; c'est principalement le cas des fractions bouillant sous 70°, et nous sommes autorisé à croire qu'elles renferment de l'acétone.

Nous avons réuni toutes les têtes sous 100° provenant du traitement d'environ 75 kilogr. de pinacone. Soumises

à des lavages à l'eau, elles ont diminué d'au moins 50 °/₀ de leur poids. La rectification du produit bien desséché nous a donné, outre une grande quantité de pinacoline que nous avons scrupuleusement identifiée, différentes fractions de têtes. Celles bouillant sous 70° se sont encore réduites considérablement par lavages à l'eau. Exemple : 246 gr. ont donné, par une première série de lavages, 174 gr.; par une seconde, 168 gr. Finalement, nous avons soumis ces produits à une série nombreuse de distillations. Le tableau suivant en donne le résultat global : Exp. 7.

- 59°	12 gr.
- 65	94
- 68	45
- 70	12
- 75	49
- 85	38
-100	20
-105	99
-106°5 . . .	220
-110	115
-115	29
-120	9
Résidu . . .	90

Ceci étant le résumé d'une série de rectifications isolées, ne représente qu'imparfaitement la réalité, surtout au voisinage de 100-110°. Je n'ai attaché aucune importance à cette lacune; les recherches ultérieures prouvent, mieux qu'une distillation, que la pinacoline n'est accompagnée d'aucun produit à point d'ébullition voisin et différent d'elle.

Quant aux têtes, dont la proportion trouvée se réduit donc à 250 gr. pour 75 kilogr. de pinacone, elles sembleraient contenir principalement un produit bouillant vers 65°, et un autre bouillant vers 75°.

La portion bouillant vers 65°, si le point d'ébullition (69°5) que M. Couturier et M. Kondakow donnent au dipropényle est exact, doit contenir autre chose que ce carbure. D'autre part, d'après M. Kondakow, il se forme du bipropényle dans l'action de KOH sur le bromure de pinacone ; on verra plus loin (Exp. 102-104) que nous lui avons trouvé un point d'ébullition voisin de 55°. Il n'est donc pas impossible que le produit dont nous avons à nous occuper ici soit du bipropényle plus ou moins pur.

Quant à la fraction bouillant vers 75°, on peut se demander si elle est formée de bipropényle, auquel cas la fraction vers 65° contiendrait certainement un produit nouveau, ou bien si elle est constituée par du tétraméthyl-éthylène. La question, pour être étudiée, demanderait la préparation d'une grande quantité de pinacoline par la méthode Friedel, méthode donnant plus de produits de tête, mais que nous avons peu utilisée.

Nous croyons cependant intéressant de rappeler que M. Couturier a démontré la présence d'acétone dans les produits accessoires de la pinacoline. Celle-ci serait le résultat d'une oxydation à partir de la pinacone; la substance réduite pourrait bien être représentée alors par le tétraméthyl-éthylène.

La pinacoline préparée par H^2SO^4 concentré peut être amenée, par simple distillation fractionnée, à un degré de pureté satisfaisant. Un examen attentif des détails que nous avons cru devoir donner ultérieurement démontrera que huit rectifications lentes avec un grand appareil Le Bel muni de toiles de platine ne sont pas superflues pour arriver à un produit satisfaisant.

Ces rectifications provoquent la séparation d'un produit de tête à odeur bien spéciale assez douce et différant de l'odeur de menthe et très vive de la pinacoline; généralement vers la cinquième rectification, on perçoit encore cette odeur spéciale au passage des premières gouttes distillées; elle disparaît dans les rectifications ultérieures.

D'autre part, le résidu n'est réellement identique au produit

distillé qu'à partir de la septième ou de la huitième rectification. L'examen des tableaux (Exp. 38-39) est instructif à cet égard.

La pinacoline ainsi obtenue se dissout complètement et sans coloration dans l'acide chlorhydrique. Cependant, elle donne constamment naissance, après vingt-quatre heures, à une trace d'huile surnageante *incolore* et visible seulement à la loupe.

La distillation de la pinacoline pure se fait sans que le liquide résiduel se colore.

Étant donné que la pinacoline n'est accompagnée d'aucun autre produit voisin comme point d'ébullition, il peut sembler étrange que la purification par fractionnement exige tant de soins. Rapprochant cette circonstance de la formation de petites quantités d'eau que l'on remarque pendant la distillation de pinacolines résiduelles, nous avions supposé que la condensation de la pinacoline avec elle-même se faisait par la chaleur seule. Nos expériences paraissent faire rejeter cette hypothèse, et il semble certain, en tout cas, que l'action de la chaleur n'est pas assez efficace pour altérer la pureté du produit par simple distillation.

Cela nous amène à considérer le résidu ; sa composition et son origine nous sont totalement inconnues, et nos essais, tant en vue d'en retirer un produit fixe par distillation que d'en extraire encore de la pinacoline par des traitements ultérieurs, sont restés infructueux. Au fond, cette lacune ne porte pas préjudice à nos recherches, qui ont pour objet, non l'étude de la pinacone, mais celle de la pinacoline. Aussi bien, la transformation de la pinacone en pinacoline, réaction tout empirique, est-elle une question aussi peu connue au point de vue théorique que l'origine de la pinacone elle-même.

CHAPITRE III.

Quelques propriétés et réactions de la pinacoline.

---

§ 1. — Généralités.

La pinacoline Friedel est-elle différente de la pinacoline par H^2SO^4 concentré? Jusqu'à quel point la différence que nous constatons entre les deux produits au regard de leur action sur l'acide chlorhydrique atteint-elle la constitution réelle du composé? On peut voir dans les expériences qui précèdent que nous nous sommes contenté de constater l'identité du point d'ébullition des deux produits et celle de leur action sur le sodium.

Cependant nous avons supposé, pendant toute une période de nos recherches, nous appuyant sur ce que la pinacoline Friedel simplement rectifiée donnait un bromure symétrique, que ce produit était incomplètement isomérisé, tandis que le produit obtenu par H^2SO^4 concentré marquait la limite de l'isomérisation.

Arrêté pendant un certain temps à cette interprétation, nous nous étions occupé de chercher des différences entre la pinacoline Friedel et la pinacoline isomérisée.

Nous avions cru reconnaître que cette dernière, traitée par les alcalis, cessait d'être incomplètement soluble dans l'acide chlorhydrique; mais il faut attribuer cette modification à une autre raison que celle d'isomérisation.

Finalement, nous avons abandonné l'étude de la pinacoline Friedel et nous nous sommes arrêté à celle du produit obtenu par H^2SO^4 concentré. Celui-ci ne se différencie par aucun caractère de la pinacoline synthétique de Butlerow.

Nous nous abstiendrons de donner ici en résumé les propriétés de ce corps. Les constantes physiques seront indiquées à propos de l'examen de chaque échantillon.

Pour la même raison, nous ne résumerons pas les propriétés chimiques de la pinacoline, mais tâcherons seulement de compléter d'après nos expériences les points qui ne seront pas traités dans les chapitres suivants.

§ 2. — Action de KOH.

Nous décrirons ultérieurement (Exp. 217-218) deux opérations de traitement de la pinacoline par KOH. Ce réactif donne naissance à un produit bouillant vers 200-220° qui pourrait bien être identique à celui décrit par Pawlow (*) $C^{12}H^{22}O$ et serait le produit de condensation de la pinacoline avec elle-même.

§ 3. — Action de HCl.

L'acide chlorhydrique concentré dissout la pinacoline pure sans coloration, mais il se forme par la conservation des gouttelettes qui viennent surnager. Il semblait d'après cela que ce mélange devait facilement entrer en réaction à chaud.

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons chauffé pendant Exp. 8.
deux jours au bain-marie, dans un matras scellé, un mélange de pinacoline pure (100 gr.) et de HCl concentré (150 c. c.). La solution incolore et homogène est colorée après la chauffe; il surnage un produit qui ressemble à une substance humique. On retire par distillation à la vapeur 90 gr.; le résidu est insignifiant. Ayant traité de la sorte 390 gr. de pinacoline assez pure, nous l'avons rectifiée comme suit :

-100° . . .	17 gr.
100-105. . . .	6
105-107 . . .	247
107-110. . . .	63
Rés. . . .	16

(*) *Liebig's Annalen*, 188, 140.

Ces deux dernières réactions, celle de KOH et celle de HCl, sont en contradiction avec l'idée qu'on aurait pu se faire de l'action isomérisante de l'acide. On pourrait croire que dans la préparation de la pinacoline, celle-ci, virtuellement symétrique, devient dissymétrique sous l'influence du milieu sulfurique.

Dans ce cas-ci, nous voyons précisément la réaction en milieu alcalin provoquer l'entrée en réaction du résidu cétonique — CO . CH^3, tandis que l'acide chlorhydrique ne donne lieu à aucun phénomène appréciable.

§ 4. — Action du zinc-éthyle.

Supposant que dans la réduction de la pinacoline par le sodium celui-ci provoquait l'isomérisation de la pinacoline en dérivé symétrique, nous avons cherché à réduire en milieu acide ou neutre.

La réduction par le sodium, en maintenant la réaction acide au moyen de l'acide acétique, ne donne aucun résultat satisfaisant.

Le zinc-éthyle, agent réducteur qui a le grand avantage d'être neutre, ne donne lieu qu'à une réaction déshydratante.

Exp. 9. On introduit 21 gr. de pinacoline dans 28 gr. de zinc-éthyle froid. A la température ordinaire, il se dégage un gaz qu'absorbe le brome en donnant un liquide à odeur de bromure d'éthylène. Au bain-marie, la réaction est violente.

Il se forme principalement un liquide bouillant à 203-205°, et qui est probablement identique à celui auquel nous avons fait alluvion au § 2.

§ 5. — Oxydation de la pinacoline.

Elle a été faite par le mélange chromique en suivant les indications de Friedel et Silva. Le mélange est chauffé au bain-marie. On distille à la vapeur d'eau et, après avoir neutralisé le liquide distillé, on sépare la pinacoline non attaquée. La solution concentrée est additionnée d'un excès d'acide sulfurique et distillée; on sépare l'acide par décantation.

Friedel et Silva annoncent des rendements presque théoriques. Quant à nous, bien qu'ayant varié les conditions de

l'expérience autant qu'il était possible, nous n'avons jamais eu la quantité prévue ; les rendements sont rarement bons et souvent déplorables. Les expériences suivantes ayant été faites à un moment où nous cherchions avant tout à obtenir le plus possible d'acide triméthylacétique pour refaire les expériences de Butlerow, il s'ensuit que les essais qui semblent satisfaisants n'ont donné aucune constance dans les répétitions qui en ont été faites.

Série I. — On ajoute l'acide concentré au mélange refroidi de pinacoline et de solution chromique.

Série II. — A l'acide dilué et froid, on ajoute la pinacoline, puis, peu à peu, au mélange refroidi la solution chromique. Aux essais 2° et 3° on a ajouté un excès de H^2SO^4 avant la distillation.

Série III. — On verse peu à peu la pinacoline dans le mélange chromique complet. On chauffe pendant deux jours vers 40°, puis pendant un jour au bain-marie.

Exp. 10.

Bichrom. sod.	Eau.	SO^4H^2 conc.	Pinacoline.	Durée de chauffe. Jours.	Pinacoline non att.	Acide triméthyl.
			Série I.			
100	200	100	25	1	8	5
»	»	150	»	2	8	10
»	»	200	»	»	8	9
»	»	200	»	»	10	8
125	225	»	»	»	8	3
100	200	»	»	»	5	5
»	»	250	»	»	4	8
»	»	300	»	»	7	6
125	»	250	»	»	3	7
100	»	»	»	»	2	1
»	»	»	»	»	1	5
»	»	»	»	»	10	9
»	»	»	»	1 1/2	8	10
»	»	»	»	1	13	9
»	»	»	50	1	31	5
»	»	»	»	1 1/2	35	6
200	300	500	25	2	0	7
»	»	»	»	»	5	7

SÉRIE II.

	Bichr.	Eau.		SO^4H^2.	Pinac.	Durée. Jours.	Pinacoline non att.	Acide triméthyl.
1°	200	200 + 300		300	25	3	0	10
2°	200	»	»	»	»	»	0	9
3°	100	100 + 150		150	50	2	30	12
4°	100	»	»	»	25	2	5	11
5°	150	150 + 300		300	25	2	0	11
6°	200	200 + 300		300	50	2	15	7
7°	»	»	»	»	50	1 $^1/_2$	8	8
8°	100	100 + 150		150	25	2	8	8

SÉRIE III.

100	250	150	25	3	2	12 $^1/_2$

Pour compléter ces expériences, nous ajouterons que nous avons réalisé la formation d'iodoforme chaque fois que nous l'avons essayée avec le liquide aqueux séparé de la pinacoline non attaquée; celui-ci, alcalinisé par le carbonate de soude, donnait à la distillation un liquide qui réagissait toujours avec l'iode et l'alcali.

Enfin, conformément à ce que nous avons dit antérieurement, on pourrait supposer que l'acidité de la solution entraîne la structure dissymétrique du dérivé qui s'y forme.

L'oxydation de la pinacoline par le permanganate seul est en désaccord avec cette hypothèse; bien qu'elle présente un milieu alcalin, elle donne, comme le bichromate, de l'acide triméthyl-acétique.

DEUXIÈME PARTIE

Étude des chlorures et bromures de la pinacoline.

CHAPITRE PREMIER.

Action de PCl^5 à froid sur la pinacoline.

---

§ 1. — Description du mode opératoire et séparation des produits.

L'appareil se compose d'un ballon surmonté d'un grand réfrigérant ascendant et se terminant par un tube en T. La branche latérale de celui-ci conduit à un flacon destiné à recueillir le gaz chlorhydrique et les produits échappés à la réaction. Un entonnoir à robinet fixé à la branche verticale du T permet l'introduction de la pinacoline.

On pèse dans le ballon 210 gr. de PCl^5 et on l'entoure d'un mélange de glace pilée et de sel. Après environ une demi-heure, on verse, par l'entonnoir à brome, 100 gr. de pinacoline pure, soit goutte à goutte (Exp. 11, op. 2°, 3°, 4°), soit tout d'un coup (op. 1°, 5°, 6°).

Dans les opérations de la série III (Exp. 11), qui montre la plus grande régularité, nous avons pris tous nos soins pour le refroidissement : la quantité du mélange réfrigérant était considérable, et l'on a refroidi également la pinacoline avant de l'introduire. La réaction a été abandonnée à elle-même pendant trois jours. Les opérations de la série I ont demandé environ un jour et demi.

Exp. 11.

SÉRIES.	I.						II		III.				IV.						V.	
OPÉRATIONS.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°-8°	9°-10°	11°-12°	13°-14°	15°	16°-17°	18°	19°	20°-21°	22°	23°	24°-25°	26°-27°	28°-29°
HCl dégagé	30	26	21	21	—	—	—	—	—	—	—	—	22	22	—	21	22	—	—	—
Solide essoré	47	67	140		69		142	110	140	131	68	122	131		65	100		114	45	95
Liquide décanté . . .	80	50	101		161		100	121	113	135	62	127	118		171	130		77	178	150
Dist. du liquide. −105° . . .	45	26	65		85		143		252				306						178	
Dist. du liquide. Résidu .	29	19	26		69		75		145				162						150	
Rend. °/° $C^6H^{12}Cl^2$.	54						63		66				51						35	
Rend. °/° $C^6H^{11}Cl$ . .	37						31		36				38						44	
Rend. °/° Résidu . .	24						19		21				20						40	
Rend. calculé en $C^6H^{12}Cl^2$ total.	126						122		135				120						133	

On termine la réaction en chauffant au bain-marie avec une très grande prudence. Tout dégagement ayant cessé, on chauffe encore pendant une demi-heure.

Les pinacolines utilisées pour l'Exp. 11 avaient toutes été soumises à au moins six rectifications sucessives.

Le mélange provenant de la réaction est versé froid sur de la glace pilée; deux opérations sont introduites dans un ballon de 2 litres rempli de glace et surmonté d'un réfrigérant ascendant. On décante, on lave à l'eau, et l'on essore le produit solide qui constitue le *chlorure de Favorski brut.*

Le liquide décanté est séché au chlorure de calcium, puis rectifié.

Le chlorure non saturé que l'on peut retirer de ces expériences est loin d'être pur. Malgré les lavages et les rectifications qu'on lui avait fait subir, celui de la série I accusait 25 °/₀ de chlore ($C^6H^{11}Cl$ = 29,9 °/₀). Celui de la série III, après des lavages répétés à HCl, donnait 28 °/₀. Ces lavages ont pour effet d'enlever la pinacoline.

D'autre part, il est probable que les résidus renferment des produits peu chlorés et, en tout cas, moins chlorés que $C^6H^{12}Cl^2$.

Dans ces conditions, les rendements en ce dernier chlorure, que nous avons calculés sans tenir compte des deux causes d'erreur que nous venons de signaler, semblent très proches de la théorie.

Les produits de l'action de PCl^5 à froid se divisent donc empiriquement en trois :

1° Le chlorure essoré (chlorure de Favorski brut) ;

2° Le chlorure liquide $C^6H^{11}Cl$, dont nous nous occuperons seulement chapitre V ;

3° Le chlorure solide résiduel.

§ 2. — Purification du chlorure solide essoré.

Ainsi que nous le verrons, le chlorure résiduel contient des produits très différents de $C^6H^{12}Cl^2$; cela démontre la nécessité de le purifier. Dans ce but, nous l'avons soumis à l'action de

KOH alc. sous pression ordinaire et au bain-marie. Ce traitement amène le chlorure brut, qui se présente comme une masse plus ou moins agglomérée, à l'état d'un solide d'un blanc pur, neigeux et sec.

Exp. 12. 250 gr. (Exp. 11, série II) traités par 500 gr. KOH alc. pendant deux heures au bain-marie, puis précipités par l'eau et distillés à la vapeur, ont donné :

Solide . . .	186 gr.
Liquide . . .	15

Exp. 13. 415 gr. chauffés pendant *un jour* avec 600 gr. KOH alc. donnent 322 gr. de solide et 40 gr. de liquide que l'on soumet à la rectification :

70 - 85° . . .	3 gr.	
85 - 110 . . .	18	(principalement 98°)
Rés. . .	17	solide

Exp. 14. Le chlorure essoré, brut 410 gr., série IV (Exp. 11), chauffé deux heures avec 600 gr. de KOH alc., donne 325 gr. de solide et 41 gr. de liquide.

Exp. 15. Le chlorure de la série V (Exp. 11) par 350 gr. KOH alc. donne 12 gr. de liquide et 90 gr. de solide bien séché.

Exp. 16. Les liquides des Exp. 14 et 15 donnent à la rectification :

- 80° . . .	0 gr.
80 - 90 . . .	1/2 c. c.
90 - 110 . . .	18 gr.
Rés. . .	solide.

Cette attaque du chlorure brut peut paraître négligeable, surtout si l'on considère que dans certains cas elle a été prolongée pendant un jour entier. Dans tous les cas, elle paraît moindre encore si l'on opère sur un chlorure déjà purifié par un premier traitement semblable.

Exp. 17. 300 gr. de produit obtenu pur dans l'Exp. 13 ont été chauffés au bain-marie pendant deux heures avec 400 gr. KOH alc. Malgré toutes les précautions qui ont été prises pour séparer,

dans la distillation à la vapeur, le liquide qui aurait dû passer en tête, on en a recueilli à peine 1/2 c. c. Le solide blanc essoré pèse 275 gr.

Nous considérons ce rendement comme satisfaisant. En effet, si le chlorure brut distille à la vapeur d'eau sans difficultés et sans guère de pertes, il n'en est pas de même du produit purifié; la condensation de ce dernier ne peut se faire que par barbotement dans l'eau froide, tant il se sublime facilement : cette manipulation exige d'assez grandes quantités de liquide et provoque des pertes qui ne paraissent pas négligeables.

Nous n'avons considéré comme pur que le chlorure qui restait inattaqué par KOH alc. dans les conditions que nous venons d'indiquer; nous l'appellerons chlorure de Favorski.

§ 3. — Action de KOH sur le chlorure de Favorski (*).

On sait que cette réaction donne naissance au carbure acétylénique si intéressant, décrit par le savant russe, $(CH^3)^3 . C . C : CH$, mais on n'en a jamais étudié les produits accessoires.

Mes premières expériences, soit qu'elles aient porté sur un chlorure insuffisamment pur, soit que la rectification n'ait pas été faite correctement, m'avaient porté à admettre la formation d'une petite quantité de carbure bouillant vers 70°.

Chlorure (Exp. 11, série I) n'ayant pas subi un traitement préalable par KOH alc., a été divisé en treize tubes contenant chacun, pour 15 gr. de chlorure, 20 c. c. KOH alc.; on a chauffé pendant dix heures à 150°. Rectification : Exp. 18.

- 60° . . .	19 gr.
70 - 80 . . .	7
90 - 100 . . .	66
Rés. . .	5
Rendement . .	73 %

(*) Voir les notes générales sur ce genre de manipulation.

Exp. 19. 186 gr. de chlorure purifié par KOH alc. (Exp. 12), divisés en douze tubes comme dans l'expérience précédente; 20 gr. de chlorure ayant été perdus, on a recueilli brut 85 gr. Rectification :

– 65° . .	18 gr.
65 - 80 . . .	13
90 - 100 . . .	42
Rés. . .	4
Rendement . .	73 %

La formation d'un produit ressemblant au tétraméthyléthylène était trop importante en vue du but de mes études pour que je n'aie pas mis en œuvre tous les moyens de l'élucider. Je suis à même d'affirmer que, en opérant sur les quantités à peu près indiquées ici, le chlorure solide ne donne pas trace de liquide bouillant vers 70°; les conditions indispensables pour arriver à ce résultat sont notamment : 1° l'emploi de pinacoline pure; 2° le traitement préalable du chlorure par KOH alc. sous pression ordinaire; 3° le fractionnement très lent au moyen d'une colonne Le Bel, des produits de la réaction (*). Le résultat est le même, que l'on utilise la potasse sèche ou la potasse alcoolique.

Exp. 20. Vingt tubes contenant chacun 10 gr. de chlorure et 20 gr. KOH sol. ont été chauffés pendant un jour à 150° et pendant cinq heures à 200°. On retire par distillation 17 gr. de solide et 86 gr. de liquide. Après dessiccation complète par KOH past., on rectifie 80 gr. :

- 50° . . .	20 gr.	
50 - 90 . .	0	
90 - 100 . . .	45	substance 0,4038 AgCl 0,4631 Cl % 28,4
Rés. . .	10	solide
Rendement . .	66 %	

(*) C'est vraisemblablement la condition 3° qui n'a pas été bien observée dans Exp 19.

Avec les 275 gr. (Exp. 17), on a eu de quoi faire vingt-quatre tubes de 10 gr.; on a réparti sur quelques-uns 8 gr. restants; chaque tube contient 20 gr. KOH sol.; on chauffe pendant un jour à 150°, puis pendant cinq heures à 200°. On sépare le produit, par la distillation à la vapeur, en 99 gr. de liquide, puis un mélange qui, par essorage, donne 18 gr. de solide et 11 gr. de liquide; résidu d'huile jaune, à peine 1 c. c. Exp. 21.

Les 99 gr. après dessiccation à KOH past. donnent :

- 80°. . .	1/2 c. c.	
95 - 100 . . .	80 gr.	
Rés. . .	8	solide
Rendement . .	60 %	

Les 325 gr. de chlorure (Exp. 14) ont servi à faire quinze tubes contenant chacun 20 gr. et 20 c. c. KOH alc. En vue d'une isomérisation possible par KOH, on a chauffé d'abord pendant un jour vers 50°, puis, après un jour d'intervalle, pendant dix heures à 150°. Un tube ayant sauté, on a recueilli à la vapeur 166 gr.; il passe à la fin une trace de solide. Rectification : Exp. 22.

- 62°. . .	17 gr.	
62 - 90 . . .	moins de 1 gr.	
90 - 98 . . .	142 gr.	
Rés. . .	5	sans cristaux
Rendement. .	82 %	

Le chlorure (Exp. 15), 90 gr. en neuf tubes contenant 20 c. c. KOH alc. Après un jour de chauffe à 150°, un tube ayant sauté, on a recueilli 30 gr.; séché sur KOH, 27 gr. Exp. 23.

38 - 40°. . .	24 gr.
Rés. . .	2
Rendement. .	75 %

§ 4. — Composition du chlorure résiduel.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée le liquide obtenu dans les réactions à froid pour lui enlever le chlorure non saturé (Éb. 98°), le résidu constitue une masse solide mais non exclusivement formée de chlorure de Favorski.

Exp. 24 et 25 ont été exécutées sur les chlorures résiduels obtenus dans les différentes séries de l'Exp. 11.

Exp. 24. Traitement par KOH alc. :

		Série I.	Série II.
Poids mis en œuvre		143 gr.	75 gr.
KOH alc.		400	200
Chauffe au bain-marie		4 heures	4 heures
Distillé à la vapeur	solide	63 gr.	35 gr.
	liquide	0	13

Exp. 25. Distillation simple à la vapeur :

Origine.		Série III.	Séries IV et V.
Poids mis en œuvre		env. 135 gr.	300 gr.
Distillé	solide	78	130
	liquide	28	83
	rés.	—	—
Rectification du liquide	- 90°	0	0
	90 - 100	0	21
	100 - 110	2	2
	110 - 120	0	1
	Rés.	24	55 { liquide 8 gr. ; solide 14 }

Exp. 26. Traitement par KOH alc. des 130 gr. de chlorure solide (Exp. 25, séries IV et V).

Six tubes contenant 20 gr. et 20 c. c. KOH alc.

- 60°. . .	6 gr.
60 - 85 . . .	1 c. c.
85 - 100 . . .	46 gr.
Rés. . . .	5
Rendement . .	60 %

Conclusions. — Ces essais montrent que la distillation à la vapeur et surtout l'action de KOH se font avec des pertes considérables. On obtient ainsi : 1° un chlorure solide que son action sur KOH (Exp. 26) permet d'assimiler au chlorure de Favorski ; 2° un liquide qui (Exp. 25, IV et V), privé de chlorure non saturé (Éb. 90°-100°), fournit une nouvelle quantité de chlorure solide par essorage du mélange résiduel.

Le liquide retiré de ce dernier, en trop faible quantité dans ces expériences, a été assimilé au produit analogue obtenu dans les opérations à chaud ; nous en ferons l'étude au chapitre II. Nous retrouverons à ce sujet les pertes par action de KOH alc., sous pression ordinaire, pertes que ne peuvent en aucun cas compenser les résidus de la distillation à la vapeur d'eau non notés dans les expériences que nous venons de décrire.

§ 5. — Conclusions.

Laissant momentanément de côté l'étude du chlorure liquide $C^6H^{11}Cl$ et celle du chlorure résiduel, nous pouvons conclure des expériences de ce chapitre que le chlorure de Favorski ne donne, par action de KOH sol. ou alcoolique, aucun carbure autre que le carbure acétylénique $(CH^3)^3.C.C : CH$.

Nous aurons à nous occuper ultérieurement de ce dernier en vue de prouver notamment que les produits de tête des Exp. 20, 22, 23, 26 ont tous les caractères de pureté désirables, fait qui ne ressort pas des essais qui précèdent.

CHAPITRE II.

Action de PCl^5 à chaud sur la pinacoline.

§ 1. — Mode opératoire.

On se sert du même appareil que pour les opérations à froid. Dans un ballon de 1 litre, on introduit 200 à 250 gr. de PCl^5 (*), on chauffe au bain-marie pendant au moins une demi-heure, puis on introduit tout d'un coup 100 gr. de pinacoline pure. La réaction est extrêmement vive; on ne la modère que si cela est nécessaire, en entourant pendant un instant le ballon d'un linge mouillé.

Il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et en même temps un liquide; on recueille le gaz et le liquide dans un flacon rempli de glace et l'on sépare ce dernier par décantation.

Aussitôt que la réaction se ralentit, on chauffe le bain-marie et l'on continue l'action de la chaleur pendant un temps que nous indiquerons pour chaque expérience.

Le mélange est versé froid dans un ballon contenant de la glace pilée (2 litres pour deux opérations) et que l'on place à reflux dans un bain où circule un courant d'eau froide. On décante, et, si l'on évite de trop diluer le liquide aqueux, on peut isoler de celui-ci, par distillation à la vapeur, une certaine quantité de liquide.

Le produit principal, toujours liquide, est lavé plusieurs

(*) A propos de chaque expérience, nous indiquerons d'une manière exacte la proportion de PCl^5.

fois avec HCl concentré, puis à l'eau pure, puis à l'eau alcalinisée, et maintenu pendant un jour en contact avec celle-ci.

Il est fractionné après dessiccation : on en sépare sous 103° ou 110° le chlorure non saturé brut, que nous étudierons au chapitre V, et un résidu complexe.

L'étude de celui-ci nous a donné à penser pendant longtemps que, sous l'influence de KOH, il dégageait un peu de tétraméthyl-éthylène. Cette circonstance motive la longueur des expériences auxquelles nous avons cru devoir nous astreindre ; elle excuse les nombreux détails que nous croyons devoir fournir à leur sujet.

Première série.

(Avec une pinacoline « isomérisée » par HCl.)

A. — *Purification de la pinacoline.*

Un échantillon de pinacoline qui, après cinq rectifications, avait distillé entre 106°2 et 106°6 (P à 18° = 767mm5) et ne semblait pas donner (1 c. c.) avec HCl (4 c. c.) un essai tout à fait satisfaisant, a été dissous dans son volume de HCl pur, abandonné pendant quelques jours, puis étendu d'eau et distillé à la vapeur. Exp. 27.

-106°4. . .	62 gr.
106,4-106,6. . .	400
Rés. . .	82

Une pinacoline rectifiée deux fois, et passant à la deuxième distillation entre 106°0 et 107°5 (875 gr.), traitée par son poids de HCl conc., donne une solution rouge grenat, tandis qu'il surnage une petite quantité d'huile jaune sale. Le lendemain, on décante la couche inférieure, on l'étend d'eau et on la distille à la vapeur. Exp. 28.

Rectifications du produit sec (840 gr.) P à 18° = 767^{mm}.

Rect.	I.	II.	III.
Poids mis en œuvre . . .	840 gr.	400 gr.	176 gr.
Origine		Rect. I*f*.	Rect. I*h*.
a) 104°0	61	—	—
b) 106°0	41	—	—
c) 1	—	—	—
d) 2	—	2	2
e) 3	—	—	—
) 4	400	80*	25*
g) 5	—	—	97*
h) 6	176	250*	25
i) 7	—	—	—
j) 8	103	37	—
k) 9	—	—	—
l) 107°0	—	—	—
Rés.	57	20	25

Les échantillons marqués d'un astérisque ont été considérés comme donnant une solution complète et stable avec HCl (1 : 4 c. c.). Ils ont été mis en œuvre en même temps que les 400 gr. obtenus dans l'Exp. 27.

B. — *Son action sur* PCl^5.

Exp. 29.

Pinacoline (Exp. 27 et 28)	100 gr.
PCl^5	250
Durée de la chauffe . . .	1 jour

Chaque colonne du tableau suivant représente deux opérations.

Opérations.	I	II	III	IV	V	VI
Echappé pendant l'action . .	—	—	—	—	8	
Distillation du liquide aqueux .	—	—	—	7	—	12
Produit décanté brut	—	—	—	—	—	—
Rectification — -103° . .	97	115	90	110	114	110
Rectification — 103-110° . .	10	13	10	15	4	3
Rectification — Résidu. .	122	125	126	98	107	127
Rendement en $C^6H^{11}Cl$ . . .	50					

Deuxième série.

(Avec une pinacoline simplement rectifiée six fois.)

A. — *Purification de la pinacoline.*

On a mis en œuvre 1603 gr. de pinacoline ayant subi une première rectification de 100 à 110°, puis une seconde de 106-107°5. Exp. 30.

<table>
<tr><th>Rect.</th><th>III.</th><th>IV.</th><th>V.</th><th>VI</th></tr>
<tr><td>Poids mis en œuvre . .</td><td>1603 gr.</td><td>1404 gr.</td><td>1198 gr.</td><td>1020 gr.</td></tr>
<tr><td>Origine . . . .</td><td>—</td><td>IIId.</td><td>IVb.</td><td>Vb.</td></tr>
<tr><td>Pression . . . . . .</td><td>—</td><td>—</td><td>760^{mm}</td><td>762^{mm}</td></tr>
<tr><td>-105°5 a) . .</td><td>74</td><td>44</td><td>41</td><td>26</td></tr>
<tr><td>106°0 b) . .</td><td>|</td><td>1198</td><td>1038</td><td>|</td></tr>
<tr><td>106°2 c) . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>830</td></tr>
<tr><td>107°0 d) . .</td><td>1404</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>Rés. e) . .</td><td>119</td><td>157</td><td>125</td><td>151</td></tr>
</table>

Rect.	III'.	IV'.	V'.	VI'.
Poids mis en œuvre . .	119	157	125	151
Origine	III*e*.	IV*e*.	V*e*.	VI*e*.
Pression	—	—	759mm	768mm
106°2 . . .	3	4	3	1
106°6 . . .	|	|	62	107
107°2 . . .	2	88	35	33
108 . . .	13	26	11	|
110 . . .	39	14	|	|
114 . . .	21	|	|	|
120 . . .	12	|	|	|
Rés. . .	16	18	21	10

B. — *Son action sur* PCl^5.

EXP. 31.

Pinacoline (Exp. 30 VI*c*) . . 100 gr.
PCl^5 200
Durée de chauffe . . . . 2 jours.

Chaque colonne du tableau suivant représente deux opérations.

OPÉRATIONS.		I.	II.	III.	IV.
Échappé pendant l'action. . .		8		7	
Distillation du liquide aqueux		9	10	10	8
Produit décanté brut . . .		225	220	222	223
Rectification	- 103 . .	125	100	119	117
	103 - 110 . .	9	42	12	
	Rés. . .	72	75	85	86
Rendement en $C^6H^{11}Cl$ . . .		49			

Troisième série.

(Avec une pinacoline rectifiée huit fois.)

A. — *Purification de la pinacoline.*

4230 gr. de pinacoline brute provenant du traitement de 9 kilogrammes de pinacone brute ont donné : **Exp. 32.**

−100°	. . .	179 gr. (après dessiccation)
100−115	. . .	2481
115−120	. . .	254
Rés.	. . .	1183

Une nouvelle rectification des têtes et queues a donné encore 125 gr. de 110 à 115°.

Une seconde distillation a donné de 106-108°, 2131 gr.

Rectifications.	III.	IV.	V.			VI.	VII.			VIII.
Poids mis en œuvre .	2131	1736	1505			1227	1124			955
Origine	—	III*g*	IV*f*			V*f*	VI*f*			VII*c* et *e*
P. à 15°	—	768	766			770	733	757	757	737
105°0 *a*). . .	53	8	2	2	—	—	—	—	—	61
105.5 *b*). . .	—	—	—	—	—	—	—	54	27	—
105.6 *c*) . .	—	—	—	—	—	—	—	325	278	831
105.7 *d*). . .	—	—	—	—	—	—	27	—	—	—
106.0 *e*). . .	58	55	9	11	(*) 94	14	347	—	—	—
106.8 *f*). . .	—	1505	477	456	283	1124	—	—	—	—
108 0 *g*). . .	1736	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Résidu *h*). . .	236	168	28	28	37	82	20	25	21	52

On n'a pas tenu compte de la température dans cette huitième distillation.

(*) Un accident a provoqué une perte de 70 gr. environ.

Le produit principal des rectifications VII et VIII donne une solution claire et incolore par agitation (1 c. c.) avec HCl conc. (4 c. c.). Après douze heures, mais seulement à la loupe, on peut apercevoir à la surface du mélange quelques gouttelettes incolores.

Rectification des queues de ces mêmes rectifications :

Rect.	III'.	IV'.	V'.	VI'.	VII'.	VIII'.
Poids mis en œuvre .	236 (?)	168	93	82	66	52
P. à 15°	770	770	770	770	760	760
- 106°4. . .					58	45
107.8. . .				68		
108.0. . .	46	68	76			
110.0. . .		58				
111.0. . .	140	19				
115.0. . .	41	7				
120 . . .	11					
Rés. . .	15	15	13	10	7	4

B. — *Son action sur* PCl^5.

Exp 33.

Pinacoline (Exp. 32, VIII*c*) . . .	100 gr.
PCl^5	200
Durée de chauffe	2 jours

Chaque colonne du tableau suivant représente deux opérations; en III, l'un des deux ballons a été perdu.

Opérations.	I.	II.	III.	IV.
Échappé pendant l'action. . .	—	—	—	4
Distillation du liquide aqueux .	8	16	8	10
Produit décanté brut	224	220	98	224
Deux rectifications. -103 . .	415			
Deux rectifications. 103-106 . .	20			
Deux rectifications. Résidu . .	332			
Rendement en $C^6H^{11}Cl$ . . .	50			

Quatrième série.

(Avec une pinacoline retirée des queues.)

A. — *Purification de la pinacoline.*

On a réuni : 1° les résidus des rectifications III, IV, V, VI Exp. 30 (deuxième série); 2° les produits analogues de la troisième série; 3° ceux analogues d'une autre purification où l'on avait mis en œuvre 2560 gr. de pinacoline brute. Exp. 34.

Après deux rectifications successives sous 108°, 1446 gr.

Rect.	III.	IV.	IV'.	V.
Poids mis en œuvre .	1446	1061	383	1116
Origine		IIIc.	VIIIa, IVa + 106 gr.	IVb. IV'b.
P.	—	766	766	782
105°5 a). . .	152	112	60	69
106.2 b). . .	|	868	248	897
106.6 c). . .	1061	|	|	|
Rés. d). . .	210	81	62	139

Rectification de ces résidus :

Poids mis en œuvre .	205 gr.	133 gr.	139 gr.
Origine . .	III	IV et IV'	V
105°2 . . .	|	|	0
105.5 . . .	|	|	104
108.0 . . .	32	107	|
108.2 . . .	|	|	12
109 . . .	117	9	|
110 . . .	|	|	12
111 . . .	40	8	|
115 . . .	14	|	|
Rés. . .	9	10	5

B. — *Son action sur* PCl^5.

Exp. 35. Pinacoline (Exp. 34, V*b*) . . . 100 gr.
PCl^5 200
Durée de chauffe . . . . . . 2 jours

Chaque colonne du tableau suivant représente deux opérations, sauf V.

Opérations.	I.	II.	III.	IV.	V.
Échappé pendant l'action . . .	4	5	—	3	2
Distillation du liquide aqueux .	8	7	9	10	6
Produit décanté brut	227	248	227	220	95
Rectification -103 . . .			553		
Rectification 103-110 . . .			23		
Rectification Rés. . . .			392		
Rendement en $C^6H^{11}Cl$. . . .			52		

Cinquième série.

(Avec une pinacoline retirée des têtes, et provenant des mêmes purifications que celle de la quatrième série.)

A. — *Purification de la pinacoline.*

Exp. 36. Après plusieurs rectifications on a recueilli, 106-108°, 1270 gr. Ces rectifications avaient donné en même temps,

pour 9270 gr. de pinacoline brute, 238 gr. de liquide bouillant sous 90°, non lavé.

	I.	I'.	I''.	II.	III.
Poids mis en œuvre . .	1270	147	75	964	750
Origine.		Ic.	Id.	If.	IIb.
P. à 15°	774	—	—	763,5	763,5
-104.7 *a*). . .	|	|	—	136	50
104.9 *b*) . .	|	|	|	750	685 (*)
105.0 *c*). . .	147	17aq	10	|	|
105.6 *d*). . .	75	|	|	|	|
106.0 *e*). . .	|	12	7	|	|
106.2 *f*). . .	964	|	|	|	|
107.0 *g*). . .	|	110	55	|	|
Rés. *h*). . .	82	6	3	69	15

B. — *Son action sur* PCl^5.

Pinacoline (Exp. 36, III*b*) . . 100 gr. — Exp. 37.

PCl^5 200

Durée de chauffe . . . . . 2 jours.

(*) Densité de cet échantillon à 0°.

I.	II.
0,8241	0,8247

Voir les notes générales à la fin du mémoire.

Opérations.	I.	II.	III.	IV (*).
Échappé pendant l'action. . .	3	5	6	—
Distillé du liquide aqueux . .	16	7	8	7
Produit décanté brut	194	224	227	(?)
Rectification -103 . . .	402			
Rectification 103-110 . . .	25			
Rectification Rés. . . .	266			
Rendement en $C^6H^{11}Cl$. . . .	51			

Sixième série.

(Avec toutes les fractions d'une même pinacoline.)

A. — *Purification des différents échantillons de pinacoline.*

Exp. 38. 18180 gr. de pinacoline brute ont donné 9560 gr. de pinacoline brute. Une première rectification accompagnée de plusieurs distillations et dessiccations des têtes et des queues, a donné :

Rect. I.

- 70°	120 gr.
70-100	37
100-115	5899
115-120	205
Rés.	2854

(*) Avec 80 gr.

Rect.	II.	III.	IV.	V.	VI.		VII.	VIII.
Poids mis en œuvre	3645	2634	2976(*)	2232	943	975	1616	1370
Origine		IIj.	IIIk+1247	IVk.	Vj.		VIh, i.	VIIg.
Pression. . . .	760	758	758	758	756	771	757	752
-100° a)	145	│	│	│	│	│	—	—
105.0 b)	180	191	96	│	│	│	0	0
105.6 c)	│	│	│	│	│	│	»	84
105.7 d)	│	162	│	│	│	6	177	│
105.9 e)	│	│	│	│	│	│	│	1143
106.0 f)	63	62	413	150	64	20	│	│
102.2 g)	│	│	│	│	│	│	1379	│
106.4 h)	│	│	│	│	│	804	│	│
106.6 i)	│	│	│	│	818	│	│	│
106.8 j)	2639	│	│	1918	│	93	│	│
107 k)	│	1729	2240	│	│	│	│	│
108 l)	│	298	110	67	│	│	│	│
110 m)	204	101	│	│	│	│	│	│
Rés. n)	407	90	111	100	58	41	64	146

Rectifications des têtes et des queues :

Rect.	VII'.	VIII'.	VII''.	VIII''.
Poids mis en œuvre. . .	177	82	64	146
Origine	VIId	VIIIc.	VIIn.	VIIIn.
Pression	774	774	774	774
105° . . .	(**)	0	│	│
106 . . .	167	80	│	│
106.5 . . .		│	│	135
106.8 . . .	│	│	│	5
107.0 . .	│	│	48	│
107.5 . . .	│	│	9	│
Rés. . .	9	3 incol.	7 jaune.	5 jaune.

(*) Les 1247 gr. introduits dans cette rectification avaient subi des purifications identiques à II et III ; ils sont compris dans les résultats de la première rectification.

(**) Quelques gouttes troubles sans odeur spéciale.

D'après cela nous avons considéré le produit principal de la huitième rectification comme présentant certaines garanties de pureté. Il servira à l'action du pentachlorure (Exp. 44), série I.

Nous utiliserons ensuite dans la même Exp. 44 différents échantillons retirés par fractionnements méthodiques, soit des têtes, soit des queues des distillations précédentes :

Exp. 39. Série II. — Pinacoline retirée exclusivement des têtes. Sa dernière rectification donne (P. 759^{mm} thermomètre douteux).

-105° . . .	14 gr.
105.6 . . .	125
106.2 . . .	766
106.4 . . .	57
Rés. . .	37

On a ajouté aux 766 gr. 50 gr. de pinacoline pure.

Exp. 40. Série III. — Pinacoline retirée exclusivement des queues. La dernière rectification donne (P. 759^{mm} thermomètre douteux) pour 1044 gr. :

-105° . . .	11 gr.
105-106 . . .	80
106-107 . . .	887
107-108 . . .	24
Rés. . . .	40

Exp. 41. Série IV. — Pinacoline distillant à 105-106°5 et retirée des têtes de toutes les rectifications ayant conduit à l'échantillon II.

Exp. 42. Série V. — 87 gr. de l'échantillon III et le produit de la rectification des queues de ce même échantillon.

Nous croyons intéressant, pour compléter l'idée que l'on peut se faire de la constitution de la pinacoline brute, de résumer toutes les distillations de la pinacoline de cette sixième expérience (5899 gr., Éb. 100-115°, Exp. 38).

Exp. 43.

60°	99 gr.
70	65
80	13
90	15
100	92
Pinacoline . . .	4700 + Rés. 81

(*Suite p. 63.*)

110 - 112°	19	
115	18	
120	42	
125	58	
130	80	
Rés. . .	241	
Autres résidus . .	263	de différentes rectifications et contenant encore de la pinacoline.
TOTAL. . .	5788	

La perte de 111 gr. sur le poids mis en œuvre comprend toutes celles des dessiccations, distillations (au nombre de cent environ) et transvasements qu'a nécessités cette longue suite d'opérations. Les têtes n'ont pas été lavées et l'on sait d'après Exp. 7 qu'elles contiennent une forte proportion d'acétone et doivent par conséquent perdre beaucoup par la dessiccation.

B. — *Leur action sur* PCl^5.

Pinacoline. . . . . 100 gr. — EXP. 44.
PCl^5. 250
Durée de la chauffe . . . . . . 1 jour.

SÉRIE.	I.	II.	III.	IV.	V.
Poids de pinacoline	1100	800	800	800	1200
Échappé pendant l'action . . .	27	24	19	30	47
Distillation du liquide aqueux . .	21	18	36	32	59
Produit décanté brut	1413	856	897	909	1325
Rectification. - 110°	626	407	482	532	739
Rectification. Résidus . . .	649	439	375	370	579
Rendement en $C^6H^{11}Cl$ % . . .	48	43	51	56	52
Teneur en Cl de $C^6H^{11}Cl$ bien rectifié	29,2	28,97	29,2	29,2	28,3
Id. et lavé par HCl . .	—	—	—	29,8	30,0

Laissant de côté pour un chapitre spécial de chlorure $C^6H^{11}Cl$ (Éb. -110°), nous nous occuperons succinctement des différents mélanges obtenus dans ces opérations au moyen de PCl^5.

§ 2. — PRODUIT DE LA DISTILLATION DU LIQUIDE AQUEUX.

EXP. 45. 230 gr. provenant d'opérations diverses mais principalement de la sixième série ont donné après dessiccation :

a)	- 90° . . .	8 gr.	odeur de têtes de pinacoline.
b)	90-110 . . .	114	
c)	Rés. . . .	100	noir, semi-liquide.

EXP. 46. Seconde rectification des 114 gr. :

a)	- 95° . . .	8 gr.	
b)	95-105 . . .	100	
c)	Rés. . . .	5	contenant quelques cristaux.

La fraction principale (1 c. c.) agitée avec HCl conc. (4 c. c.) donne 0,6 c. c. d'huile surnageante. Dans les mêmes conditions le chlorure non saturé $C^6H^{11}Cl$ pur donne 1,2 c. c.

La fraction *b*, Exp. 46, est agitée avec 200 c. c. HCl ; après quelques heures de contact on décante 72 gr., tandis que la solution acide, étendue d'eau, donne à la vapeur 28 gr. d'un liquide à odeur absolument nette de pinacoline.

Quant aux 72 gr., ils distillent complètement de 97-100° ; ils ont donné par le sodium, d'une manière régulière, un carbure bouillant à 40-45° et que, sans plus l'examiner, nous avons identifié au pseudobutyl-éthylène par son point d'ébullition.

CONCLUSION. — Le produit retiré du liquide aqueux est un mélange de : 1° chlorure non saturé ; 2° pinacoline ; 3° un résidu que nous assimilons aux résidus de la distillation du produit décanté ; 4° une petite quantité de produit de tête que nous n'avons pu étudier.

§ 3. — PRODUITS ÉCHAPPÉS PENDANT L'ACTION DE PCl^5.

200 gr. de ces produits, après dessiccation 190 gr., ont donné par rectification : EXP. 47.

a)	— 95°	15 gr.
b)	95-100	135
c)	100-102	18
d)	Rés.	20

Les têtes (15 gr.), additionnées des 8 gr. (Exp. 45, *a*), ont donné sous 70° une fraction de centimètre cube, et de 70 à 80° environ 1 c. c.

Le produit principal est donc du chlorure non saturé, mais l'existence de la fraction *c* suffit à démontrer qu'il contient une forte proportion de pinacoline.

§ 4. — RÉSIDUS.

A. — *Simple distillation du résidu brut.*

Nous avions espéré isoler de celui-ci, par simple distillation, le trichlorure $(CH^3)^3 . C . CCl^2 . CH^2Cl$, qui prend naissance si facilement par l'action de PCl^5 sur $(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2$. Étant donné que dans bien des opérations on emploie un excès notable de PCl^5, il semblerait que ce trichlorure doive nécessairement exister dans le mélange, et cela à moins que $C^6H^{11}Cl$ ne se produise que par une réaction ultérieure, comme, par exemple, l'action de la chaleur.

375 gr. de résidus semi-solides d'expériences faites avec la proportion de 250 gr. de PCl^5 ont été distillés dans un simple ballon. Le thermomètre s'élève de suite à 140°, puis très rapidement à 150°. EXP. 48.

a)	150-170°	175
b)	170-205	175
c)	Rés.	15

La fraction *a*, semi-solide, traitée par son poids de KOH alc., en tubes scellés à 150°, a donné à la vapeur 82 gr., après une perte de 42 gr. du produit primitif par explosion de tubes. EXP. 49.

147 gr. de la fraction *b* ont donné dans les mêmes conditions 45 gr. EXP. 50.

	Origine.	Poids du résidu mis en œuvre.	KOH alc. (gr.)	Durée de chauffe.
Exp. 51.	Exp. 29 Op. I, II, III.	375	400	2 jours.
Exp. 52.	Exp. 29 Op. III, IV, V.	325	400	2 jours.
Exp. 53.	Exp. 31 (2e série).	318	500	4 heures
Exp. 54.	Exp. 33 (3e série).	332	450	4 heures. et distillation au bain marie sans précipit[é] par l'eau.
Exp. 55.	Exp. 35 (4e série).	392	500	1 heure.
Exp. 56.	Exp. 37 (5e série).	266	300	1 heure.
Exp. 57.	Exp. 44 6e série, Op. I.	649	1100	2 heures.
Exp. 58.	(*)	386	500	4 heures.

(*) Le traitement de 1100 gr. de pinacoline (100 : 210 PCl^5) après deux heures au bain

Distillation a la vapeur d'eau et séparation par essorage.

Liquide.	Solide.	Résidu.
10 gr. { 70 - 80° 11 gr. 90 - 100 25 Résidu 95	50	
32 gr. { 70 - 90° 8 gr. 90 - 105 42 Résidu 75	0	
18 gr. { - 90° 1 gr. 90 - 105 8 Résidu 10	51	
95 gr. { 70 - 80° 10 gr. 80 - 90 qq. gtt. 90 - 100 18 Résidu semi-sol.	66	
50 gr. { 70 - 80° 4 gr. 80 - 105 5 Résidu semi-sol.	58	Extrait par l'éther, il bout de 160-220° et au-dessus; on traite par 200 gr. KOH alc. à 150° à reflux et on distille à la vapeur 16 gr. Le résidu extrait par l'éther, 34 gr., bout à 240-260°.
52 gr. { 70 - 80° 1 gr. 80 - 105 1 Résidu	50	Extraite par l'éther, la solution alcaline donne un liquide épais et noir qui, traité par 200 gr. KOH alc. un jour à 150°, donne à la vapeur d'eau 7 gr. puis, par une nouvelle extraction, un liquide éb. 260-300°.
211 gr. { 70 - 80° 10 gr. 80 - 100 1 100 - 110 25 Résidu	108	Le résidu extrait par l'éther donne à la distillation dans un simple ballon : - 170° 17 gr. 230 10 260 41 280 25 Résidu 17 (charbon)
16 gr. { 70 - 85° 2 gr. 85 - 110 2 150 - 200 4 Résidu 8 gr. liq.	110	104 gr. traités par 250 gr. KOH alc. 4 heures à 110° : A la vapeur 24 gr. Résidu 38 Éb. 260-270°

vait donné par décantation, brut, 1228 gr. La rectification -110° a laissé un résidu de 386 gr.

B. — KOH *alc. sur le résidu brut.*

Le tableau des Exp. 51 à 58 rend compte de ces essais.

L'action se fait dans un simple ballon ; on introduit le résidu dans le ballon renfermant la potasse alcoolique solide et surmonté d'un réfrigérant. Il est bon de refroidir. On chauffe ensuite au bain-marie, puis on précipite par l'eau. Le mélange donne à la distillation à la vapeur d'eau, outre le liquide et le solide, une masse noire (résidu) qui résiste à la vapeur.

C. — *Distillation à la vapeur d'eau du résidu brut.*

Cette manipulation sépare :

1° un mélange volatil qui se divise par essorage en :

a) chlorure solide que nous reconnaîtrons analogue au chlorure de Favorski ;

b) un liquide que nous appellerons *huile volatile.*

2° une *résine non volatile* dont la proportion paraît varier assez fortement d'une opération à l'autre (*).

Exp. 59. Exemples de distillation à la vapeur :

		I.	II.	III.
Quantité de pinacoline		—	—	1600 gr.
Proportion de PCl^5		250	250	210
Poids de résidu soumis à la distillation		I	I	650
Distillé à la vapeur	solide	107	I	245
	huile volatile	130	175	300
Résine non volatile		138	233	110

(*) D'après nos expériences les plus récentes, nous croyons que l'introduction accidentelle de petites quantités d'eau pendant la chauffe avec PCl^5 augmente considérablement la quantité de cette résine non volatile.

a. — EXAMEN DE LA RÉSINE NON VOLATILE.

Ce mélange paraît analogue aux résidus des expériences 55 à 58, ceux-ci ayant subi incomplètement l'action de KOH ; mais nous n'avons pas été peu surpris de voir que le traitement alcalin en dégage encore du chlorure de Favorski et un chlorure non saturé qui se rapproche de celui que nous décrirons au chapitre V.

138 gr. (Exp. 59, I) traités par 200 gr. KOH alc. puis distillés à la vapeur d'eau : EXP. 60.

1° Volatil 50 gr. :

70- 85°	3		
90-120	12		
120-150	22	donne par essorage crist.	Subst. 0,2582 ; AgCl 0,4715 ; Cl °/₀ 44.37
Rés.	8		

2° Non volatil, extrait par l'éther 34 gr. Éb. 260-270°.

Un autre échantillon de résine a donné après traitement par KOH : EXP. 61.

a) Volatil . . . . 22 gr. { 70- 85° 2 gr. ; 95-110 ; Rés. Crist.

b) Non volatil (Éb. vers 250°) 34

200 gr. de résines non volatiles d'opérations diverses par 500 gr. KOH alc., un jour et demi bain-marie à reflux : EXP. 62.

a) Volatil . . . 18 gr. { 80° 1 c. c. ; 90-100 9 gr. ; Rés. 8 gr. crist.

b) Non volatil . . 95 gr. Cet échantillon donne à la distillation dans un simple ballon, après des produits inférieurs, seulement 25 gr. au-dessus de 200°.

b. — EXAMEN DE L'HUILE VOLATILE.

Une certaine quantité de ce produit a été rectifiée comme suit : EXP. 63.

90-120°	21 gr.		
120-150	52	cristaux essorés :	Subst. 0,3939 ; AgCl. 0,7106 ; Cl °/₀ 44.88
150-160	68		
160-180	69		
180-195	31		
Rés.	faible.		

Exp. 64. Nous avons opéré ensuite sur une huile volatile d'autre origine et sur une plus forte quantité. Les fractions de 120 à 150° déposaient des cristaux, on les refroidissait dans la glace puis on les essorait; le liquide filtré, rectifié à nouveau, déposait encore des cristaux, et on les essorait de la même manière; on répétait ces manipulations jusqu'à ce qu'il ne se déposât plus de cristaux. Voici le résultat de tous ces fractionnements; tous les produits sont liquides. Il n'a pas été tenu note du chlorure solide retiré :

a)	120° - 140°	40 gr.	
b)	140 - 160	60	
c)	140 - 160	66	
d)	160 - 165	46	
e)	165 - 172	50	Subst. 0,4745; AgCl 0,5652; Cl % 29.47
f)	172 - 178	56	
g)	178 - 180	13	
h)	180 - 185	31	Subst. 0,5008; AgCl. 0,7453; Cl % 30.8
i)	180 - 190	30	
j)	185 - 195	21	
k)	Rés.	30	

Aucun de ces produits ne nous a semblé présenter de point fixe à la distillation :

Exp. 65.

Rectification nouvelle de *b*. Expér. 64.

140°	5 gr.	
140 - 146	39	Subst. 0,4364; AgCl. 0,5602; Cl % 31,9
146 - 151	10*	
Rés.	5	

Rectification nouvelle de *c*. Expér. 64.

140 - 150°	12 gr.
150 - 154	25*
154 - 160	19*
Rés.	?

Exp. 66. Les produits marqués d'un astérisque dans Exp. 65 ayant peu de chance de contenir $C^6H^{11}Cl$ (Éb. 98), nous les avons traités (47 gr.) au bain-marie pendant quatre heures par

150 gr. KOH alc. On retrouve par la distillation à la vapeur 27 gr., soit :

a) Solide blanc essoré 2 gr. { Subst. 0,3680 / AgCl 0,5809 / Cl % 39,0 }

b) Liquide. . . . . 25 { 70 - 85° 3 gr. / 90 - 110 13 / Rés. 7 solide. Essoré { Subst. 0,3767 / AgCl 0,6190 / Cl % 42,9 } }

Même traitement pour 190 gr. Éb. 120-172° (Exp. 64). 500 gr. KOH alc. Deux heures au bain-marie. La distillation à la vapeur donne : Exp. 67.

a) Volatil α solide essoré 6 gr.

β liquide. . . 70 gr. { 70-110° 36 / 110-145 24 semi-solide. / Rés. 5 }

b) Résine non volatile extraite par l'éther : 12 gr.

Rendement total 98 gr. au lieu de 190 gr.

Même traitement pour 173 gr. Éb. 172-195° (Exp. 64). KOH alc. 325 gr. Exp. 68.

a) Volatil . . . . 45 gr. Rectification : { 70 - 160° 7 gr. / 110 - 145 7 / 145 - 160 20 / Rés. 12 }

b) Résidu extrait par l'éther 20 gr.

Rendement total 65 gr. au lieu de 173 gr.

460 gr. d'huile volatile ont été chauffés au bain-marie pendant deux jours et demi avec 1200 gr. de KOH alc. Distillation à la vapeur : Exp. 69.

a) Liquide volatil qui a donné la rectification :

a)	70° . . .	11 gr.	
b)	70 - 80 . . .	18	
c)	80 - 92 . . .	14	
d)	92 - 110 . . .	80	
e)	. . . .		sol. 23
	Rés. . . .	78	
f)	. . . .		liq. 51

b) **Résidu :**

Résine séparée	35 gr.
Extraction par l'éther	16
Extraction après addition de HCl	2,5

Rendement environ 255 gr. au lieu de 460 gr.

Le liquide *f* chauffé à 100° en tube scellé avec HCl lui a cédé de la pinacoline.

Exp. 70. De nouveaux essais ont porté sur un résidu chloruré qui avait été obtenu de la manière suivante; ils avaient spécialement en vue de rechercher les causes des pertes considérables que l'on constate dans l'action de KOH.

	I.	II.	III.
Pinacoline rectifiée quatre fois (100 gr. : 225 PCl^5).	1000	600	810
Chlorure brut	680	377	461
Résidu brut.	316	295	380
Huile volatile (résidu distillé à la vapeur) . . .	260	225	248 liq. / 69 sol.

Exp. 71. *A.* — L'huile volatile (Exp. 70, I) soumise à la rectification n'a donné que 6 gr. sous 105°; on a arrêté l'opération et traité le reste, 240 gr., par 500 gr. KOH alc. La réaction, très violente, donne après deux heures au bain-marie :

a) Distillé à la vapeur . . .	55 gr. contenant des cristaux.
b) Rés. . . .	40

Exp. 72. *B.* — L'huile volatile de la série II (Exp. 70) a été introduite peu à peu dans un ballon contenant 500 gr. KOH alc.; le ballon était surmonté d'un grand réfrigérant qui conduisait à deux flacons laveurs contenant une solution très concentrée de HBr, puis à des boules de Liebig contenant du brome. Ces trois appareils, tarés, ont été maintenus pendant l'expérience dans un mélange de glace et de sel.

Tout le liquide étant introduit, et chaque introduction ayant provoqué une réaction très vive, on chauffe pendant quelque temps au bain-marie.

Aucun des flacons laveurs n'a changé de poids.

La distillation à la vapeur d'eau donne

a) Liquide . . .	60 gr.	
b) Solide. . . .	53	
c) Rés. . . .	24	
	137 gr. au lieu de 223.	

C. — Le résidu liquide de la série III (Exp. 70) 248 gr. a été divisé en deux portions et chacune chauffée un jour en matras scellé avec 150 c. c. HCl conc. Exp. 73.

La solution chlorhydrique décantée donne à la vapeur d'eau 13 gr. à odeur de pinacoline (Eb. 102-107°).

La couche surnageante distillée à la vapeur :

Solide . . . 18 gr.

Liquide . 168 par 500 gr. KOH alc. deux heures { *a*) Liquide 44 gr. ; *b*) Solide 31 ; Perte 50 °/₀ }

Rés. . . . 21 donne par KOH alc. peu d'huile volatile.

Les liquides *a*) Exp. 71, 72, 73, refroidis et essorés, ont donné à la rectification : Exp. 74.

67– 85° . .	6 gr. dont perdu 4 gr.	
90–110. . .	40	
Rés. { solide	19	
Rés. { liquide	38	(voir Exp. 79).

D. — 135 gr. de résidu (*) ont été chauffés à reflux au bain Exp. 75.

(*) 1028 gr. de chlorure non saturé provenant d'un premier traitement de pinacoline (rect. 4 fois) (100 gr.) par PCl^5 à chaud (210 gr.) et accusant 26 °/₀ de chlore, ont donné par un deuxième traitement au moyen de 400 gr. de PCl^5, pendant un jour au bain-marie, et après des lavages à HCl et rectification :

110	904 gr.
Rés.	135

d'huile à 140° pendant deux jours et demi. On distille au bain d'huile; le produit se sépare en deux couches, on en sépare, après addition de CO^3K^2, 45 gr.

a)	80° . . .	2 c. c.
b)	80-95 . . .	34 gr.
c)	95-98 . . .	1 c. c.
d)	Rés. . . .	5 gr.

Nouvelle rectification des 34 gr. (*b*) (thermomètre vérifié II; $P_{15°}$ 763mm.

-90°8 . . .	3 gr.	
-93°9 . . .	27	Subst. 0,3395 ; AgCl 0,3977 ; Cl °/o 28,98
Rés. . . .	3	

La masse alcaline résidu de la distillation a été traitée par l'eau, puis acidifiée; on en a extrait par l'éther 25 gr. de résine noire. La solution aqueuse a ensuite été distillée jusqu'à obtention d'environ 1 litre de liquide; les premières portions distillées (environ 20 c. c.), additionnées de carbonate de potasse, ont donné une légère couche surnageante à odeur d'éther; les portions suivantes, additionnées d'un très grand excès de carbonate, n'ont donné lieu à aucune séparation de produit insoluble après deux mois de repos.

Mentionnons encore que l'huile volatile paraît identique à celle contenue dans les résidus du fractionnement des produits liquides dans les Exp. 51 à 58, etc.

Exp. 76. Le fractionnement de l'huile obtenue de cette dernière façon par KOH a donné :

-100°. . .	12 gr.	
100-120 . . .	58	
120-150 . . .	25	semi-solide.
150-160 . . .	37	
160-180 . . .	21	
Rés. . .	?	

Ce résultat se rapproche suffisamment de l'Expérience 64 pour permettre de croire à l'identité, d'autant plus que ces deux produits se comportent de même avec KOH alc.

Il est peut-être intéressant de compléter ces données relatives à l'huile volatile par l'examen du produit analogue qui se forme dans l'action de PCl^5 sur le chlorure volatil (Éb. 95-100°) contenant encore de la pinacoline. Exp. 138 renseigne la formation de deux résidus de ce genre que nous avons respectivement traités comme suit : Exp. 77.

Résidu mis en œuvre. . . .		175 gr.	152 gr.
KOH alc.		400	400
Distillé à la vapeur, brut. . .		82	85
Rés. . . .		17	
Rectif. du dist.	70- 80°. . . .	9	4
	90-110 . . .	36	27
	Rés. . . .	12 sol. 56 liq. (voir Exp. 79)	

Attaque complète de l'huile volatile par KOH. — 98 gr. d'huile volatile provenant d'un traitement par KOH dans des expériences analogues à 52, 53, etc., suivi de rectification et d'essorage à froid, ont été traités par 150 gr. KOH alc. Un jour au bain-marie. Exp. 78.

Distillé à la vapeur 62 gr. Rect.	65- 80°. .	6
	90-110 . .	20
	Rés. Solide	5
	Rés. Liquide	28 (voir Exp. 79).

Résidu extrait par l'éther 9 gr.

On a réuni : Exp 79.

Exp. 73	liquide	38
» 76	. . . .	56
» 78	. . . .	28
Autre produit analogue . . .		8

Total 129 gr. par 200 gr. KOH alc. un jour au bain-marie. On distille à la vapeur :

a) Distillé :

Liquide 82	-90°. . .	0		
	90-110 . . .	39		
	Rés. . . .	42	sol.	10
			liq.	29
Solide 4				

b) Résidu extrait par l'éther, 10 gr.

On peut évaluer que ces 29 gr. de liquide de l'essorage sont le produit ultime (bouillant à 120-150° environ) du traitement par KOH des chlorures de 6 à 8 kilogr. de pinacoline pure.

Ce liquide restant a une couleur jaune serin et n'a pas d'odeur bien spéciale; nous n'avons pas déterminé dans ce cas-ci son point d'ébullition, mais nous l'avons soumis à une nouvelle attaque par KOH alc. en le divisant en trois tubes à sceller contenant chacun 20 c.c. KOH alc.; on a chauffé un jour à 150°. Distillation à la vapeur 16 gr.

38-125°. . .	4 gr.		
125-150 . . .	2	Subst.	0.2367
		AgCl	0.0240
		Cl °/o	2,5
150-160 . . .	3	Subst.	0.2599
		AgCl	0.0799
		Cl °/o	7,6
Rés. . . .	4		

Conclusions. — Les expériences que nous venons de rapporter au sujet de l'huile volatile semblent lui assigner une proche parenté avec la résine non volatile; l'action de KOH sur les deux mélanges donne naissance aux mêmes produits, avec une simple différence de proportion (Exp. 67, 68, 60, 62).

Il semblerait que l'on soit autorisé à admettre que la résine n'est pas autre chose que l'huile plus polymérisée ou plus transformée.

Le produit bouillant vers 250° n'a pas fait l'objet de nos

recherches (*). Pour des raisons multiples, cette étude ne semble pas pouvoir être menée à bonne fin actuellement.

L'action de KOH alc. soit sur la résine non volatile, soit sur l'huile volatile nous conduit à une constatation étrange : ce phénomène s'accompagne de pertes tellement considérables, qu'il ne faut pas penser à les mettre sur le compte des erreurs d'expériences. On peut s'en assurer par les Exp. 55, 56, 57, 58, 60, 62, 67, 69.

En vue d'éclaircir ce point, et après avoir reconnu dans le mélange l'absence de dérivés du phosphore, nous avons :

1° Extrait le liquide aqueux séparé de la résine non volatile au moyen de l'éther; puis fait une nouvelle extraction au moyen de l'éther après avoir acidifié la liqueur. Ce dernier traitement a donné des résultats tout à fait négligeables (Exp. 69);

2° Recherché (Exp. 71) si l'huile volatile ne contient pas un produit comme l'acétone ou l'alcool isopropylique susceptible de passer inaperçu par la suite;

3° Essayé d'absorber par Br ou HBr les gaz qui se dégageraient (Exp. 72);

4° Après l'essai au moyen de HCl (Exp. 69), nous avons soumis l'huile volatile à un traitement par HCl (Exp. 73). Celui-ci a, il est vrai, enlevé un peu de pinacoline, mais l'action de KOH n'en a pas moins provoqué les pertes de produits toujours aussi importantes. D'ailleurs cette formation de pinacoline ne nous semble pas pouvoir être mise sur le compte d'une attaque incomplète par PCl^5; cela ressort de la comparaison des Exp. 73 et Exp. 71; elle paraît le produit de scission du produit complexe dont la nature nous est inconnue et qui donnerait dans d'autres circonstances, peut-être en son lieu et place, le carbure Éb. 70-80°;

5° L'action de KOH alc. rend impossible la recherche de

(*) Dans certains cas, nous avons obtenu des composés cristallisés mais très fusibles.

produits tels que l'acétone et l'alcool isopropylique, susceptibles d'être mis en liberté. Nous lui avons donc substitué KOH pulv. (Exp. 75). Ce nouvel essai n'a donné aucun résultat ;

6° Enfin on remarquera que la perte subie par l'action de KOH ne peut être mise au compte d'une forte teneur en chlore. Voir notamment Exp. 67 et 68, avec des produits dosés dans Exp. 64.

On voit donc que nos essais en vue de rechercher la cause du déficit constaté dans l'action de KOH alc. sont restés jusqu'aujourd'hui sans résultats.

Cependant, à côté de ces difficultés, une conséquence ressort de nos expériences sur l'huile volatile, et elle a trait au but spécial que nous poursuivons.

En traitant ultérieurement de l'action de KOH sur les produits de chloruration du tétraméthyl-éthylène et du carbure de Couturier, nous verrons qu'il se forme toujours dans ce cas un produit non chloré, bouillant vers 140° et doué d'une odeur d'orange caractéristique.

Rien de semblable ne se fait avec les résidus de chlorure de la pinacoline. L'expérience 79 est démonstrative à cet égard; elle comprend, sauf les pertes inévitables d'un grand nombre d'essais, le résidu du traitement de 6 à 8 kilogrammes de pinacoline. Les liquides 125-150° et 150-160° encore faiblement chlorés n'ont nullement l'odeur aromatique que je viens de signaler (voir chap. IV, conclusion).

Dans le même chapitre, nous verrons qu'il se forme dans certaines circonstances des produits à point d'ébullition élevé, peut-être identiques à ceux que forme l'huile volatile.

L'huile volatile, par un mécanisme peu connu, donne naissance aux produits dont nous avons maintenant à faire l'étude :

1° Le chlorure solide;

2° Le carbure, Éb. 70-80°;

3° Le chlorure liquide.

c. — EXAMEN DU CHLORURE SOLIDE RETIRÉ DES RÉSIDUS.

Ce chlorure se comporte comme le chlorure de Favorski. Il se sublime sans la moindre fusion; 200 gr. de produit ainsi recueilli ont été divisés dans des tubes scellés contenant chacun, pour 5 gr., 10 c. c. de KOH alc.; on chauffe un jour à 150° et cinq heures à 200°. EXP. 80.

Dix-neuf tubes ayant résisté, on a retiré 55 gr., en prenant toutes les précautions pour refroidir les tubes et éviter la volatilisation du produit :

- 60°	20 gr.
60 - 95	1 ou 2 gr.
95 - 110	16 gr.
Rés.	solide blanc
Rendement	environ 80 °/₀

Treize tubes contenant chacun 15 gr. de chlorure (de certaines op. de Exp. 44) et 20 gr. KOH pulv. ont été chauffés un jour à 150°, puis cinq heures à 200°. EXP. 81.

On distille à la vapeur d'eau d'abord 75 gr. de liquide, puis un produit solide dont on sépare par essorage 30 gr. de solide et 8 gr. d'huile jaune.

Le produit liquide, distillé très lentement, a donné :

- 60°	19
60 - 90	2 sans aucun arrêt de 70-80
90 - 100	37
Rés.	7 solide
Rendement	68 °/₀

On a réuni tous les chlorures solides des expériences 70, 71, 72, 73, 76, 77, 78, on y a ajouté 27 gr. retirés par essorage de la rectification du chlorure liquide (Exp. 70, I) total 248 gr.; on a ajouté 300 gr. KOH alc. et chauffé deux heures au bain-marie. La distillation à la vapeur a donné 230 gr. que EXP. 82.

l'on a divisés en quatorze tubes de 16 gr.; un jour à 150°; on distille à la vapeur et dessèche sur KOH past.

- 55°	33 gr.
55 - 65	1/2 c. c.
65 - 90	1 c. c.
90 - 100	62 gr.
Rés.	6
Rendement	68 °/o

CONCLUSION. — Le chlorure solide retiré des résidus de l'opération à chaud est peut-être identique au chlorure de Favorski; il se comporte en tous cas comme un composé dissymétrique.

d. — EXAMEN DE LA FRACTION 70-80°.

Nous avons vu dans les expériences antérieures, notamment Exp. 51-58, 60, 61, 62, 66, 69, que KOH alc. donne naissance à une petite quantité de produit bouillant à 70-80°.

Rappelons que, ayant pris pendant longtemps ce produit pour du tétraméthyl-éthylène plus ou moins pur (*), nous nous sommes entouré de précautions extrêmes pour nous assurer que sa présence n'était pas due à une impureté de la pinacoline. Si l'on veut bien examiner notamment les expériences 54 et 57 et remonter à l'origine de la pinacoline qui y a été utilisée, nous croyons que l'on sera forcé d'admettre que cette fraction 70-80° est un produit *normal* de la réaction.

Faisons remarquer de plus que les produits de tête connus que l'on recueille dans la rectification de la pinacoline sont symétriques. Et cependant la pinacoline de queues (Exp. 56) donne naissance à ce produit (Éb. 70-80°) au même titre que la pinacoline des têtes (Exp. 56).

(*) C'est pourquoi, dans nos essais anciens, nous avons toujours recueilli 70-80°. Il ne faudrait pas prendre à la lettre ces deux chiffres.

Rappelons aussi que l'expérience 70, où était mise en œuvre une pinacoline rectifiée seulement quatre fois, et contenant les têtes (env. 100 gr.) d'un nombre important d'opérations de PCl^5, n'a pas donné une quantité sensiblement supérieure de produit (Éb. 70-80°).

Ce produit (Éb. 70-80°) est donc un produit normal de l'action de PCl^5 à chaud sur la pinacoline pure; mais il ne se forme sensiblement (*) que par KOH alc. Il paraît donc être le résultat de la scission d'un produit plus complexe.

Faute d'une méthode suffisamment précise et sensible pour identifier le tétraméthyl-éthylène, nous avons longtemps assimilé à ce corps le produit (Éb. 70-80°) dont nous avons à nous occuper.

L'étude du chlorure de l'alcool pinacolique, en nous montrant l'inaltérabilité de ce corps par la chaleur et l'admirable netteté de son point d'ébullition, nous a fourni une méthode excellente pour identifier même des quantités très petites de tétraméthyl-éthylène.

Les produits *a*, *b* (Exp. 69), Éb. 57-80°, 29 gr.; en trois tubes avec chacun 30 c. c. HCl.; un jour au bain-marie. Décanté 29 gr. Exp. 83.

38-80° . .	5 gr. odeur suave	Subst. AgCl Cl °/o	0,2658 0,4309 40,1
80-98 (**) .	9	Subst. AgCl Cl °/o	0,3408 0,4193 30,44
Rés. . .	3		

On a réuni : Exp. 84.

1° 2 gr. restant après accident des 6 gr. (Exp. 74, 67-85°);

2° Le produit (Éb. 70-90), 19 gr., obtenu dans le traitement par KOH de tous les résidus de Exp. 29. Celui-ci, après rectification, a donné 5 gr. (Éb. 70-80°).

(*) Nous laissons de côté les traces de produit vraisemblablement identique mentionnées Exp. 47.

(**) Ce point 98° doit être considéré comme un maximum.

Les 7 gr. de produit (Éb. 70-80°) ont été chauffés en tube scellé pendant deux jours à 100° avec 30 c. c. HCl conc. On refroidit très soigneusement le tube avant de l'ouvrir, on décante et on lave à l'eau glacée.

On a rectifié, mais il est à craindre que le ballon-récipient n'ayant pas été suffisamment refroidi, la première portion ne se soit perdue, la température extérieure étant très élevée ce jour-là.

87 - 93°	1 c. c.	0,2358	0,2262
		0,3538	0,3104
		37,1	33,9
Rés.	1 c. c.		

Cette rectification accuse, en effet, une perte considérable qui ne peut être attribuée qu'à la volatilité du produit.

Exp. 85. Les produits (Éb. 70-80°) dans Exp. 77 (13 gr.) + 30 c. c. HCl conc., chauffés un jour à 100°, ont donné après décantation et lavage :

30 - 80°	1 c. c. odeur suave	Subst.	0,3400
		AgCl	0,7225
		Cl. %	32,6
80 - 92	3 gr.	Subst.	0,2687
		AgCl	0,3566
		Cl %	32,8
Rés.	1 c. c.		

Exp. 86. Les 6 gr. (Éb. 65-80°) obtenus dans Exp. 78 chauffés un jour au bain-marie avec 30 c. c. HCl conc. ont donné :

25 - 45°	c. c. odeur suave	Subst.	0,2024
		AgCl	0,4167
		Cl %	50,9
45 - 92	2 c. c.	Subst.	0,2976
		AgCl.	0,4153
		Cl %	34,5
Rés.	1 c. c.		

Le produit volatil qui se forme dans ces conditions par l'acide chlorhydrique possède une odeur suave, qui permet à peine de le différencier par ce moyen du bromure d'éthylène. Sa très grande volatilité (Éb. 25-45°) fait que le dosage conduit

certainement à une teneur en chlore qui s'éloigne notablement de la réalité ; nous n'avions pas assez de substance pour faire des ampoules et courir le risque de pertes qui eussent été irréparables.

Le fait le plus curieux de ces dernières expériences est la formation, aux dépens d'un composé vraisemblablement hydrocarboné bouillant à 70-80°, d'un dérivé chloré qui est nécessairement un produit de scission, puisqu'il passe à la distillation à une température beaucoup plus basse.

D'autres problèmes se posent : HCl agissant sur ce produit 70-80°, donne-t-il en même temps la chlorhydrine du tétraméthyl-éthylène? Le produit bouillant vers 90-100° est-il le chlorure non saturé $(CH^3)^3 C . CCl = CH^2$?

La réponse à la première de ces questions semble pouvoir être donnée négativement à l'aide de l'expérience suivante.

Les trois résidus de distillation (Exp. 84, 85, 86) ont été soumis à une nouvelle rectification. Total 3 c. c. mis en œuvre. Le thermomètre n'a pas dépassé 93°; le produit distillé a donné à l'analyse : Exp. 87.

Subst.	0,2487
AgCl	0,3049
Cl °/₀	30,3

A ce produit distillé on a réuni 2 c. c. (Exp. 86) et 3 gr. (Exp. 85) ; total 5 gr. que l'on a distillés. Thermomètre vérifié I : Exp. 88.

-87°	1 goutte.
87-91	3 gr.
Rés.	2 c. c.

à 91° le ballon est *sec*.

Le point d'ébullition de ce nouveau composé chloré permet donc de le différencier nettement de $(CH^3)^3 C . CCl = CH^2$ produit de l'action de PCl^5 sur la pinacoline, ainsi que de l'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique.

En vue d'accuser la différence avec le chlorure $C^6H^{11}Cl$, nous avons soumis concurremment les deux chlorures à l'essai d'indice de brome.

	Produit de Exp. 88	$(CH^3)^2$ C.CCl = CH^2 pur.
Substance	0,3236	0,3543
Br.	0,1886	0.6189
Hyposulfite. . . .	17^{cc},8	36 c. c.
Br. restant. . . .	0,1401	0,2835
Br. absorbé . . .	0,0485	0,3354

Sans attribuer à cette détermination un intérêt théorique, on voit qu'elle permet de classer nettement le composé nouveau parmi les corps saturés.

Conclusion. — Le produit (Éb. 70-80°) n'est pas et ne contient pas de tétraméthyl-éthylène. Sous l'influence de HCl il donne :

1° Un composé riche en chlore et à point d'ébullition situé vers 25° ;

2° Un chlorure saturé, probablement $C^6H^{13}Cl$.

Nous ne voulons faire au sujet de la constitution du produit hydrocarboné 70-80° aucune hypothèse. Disons seulement que ce n'est pas du tétraméthyl-éthylène. Est-ce du bipropényle? L'action de HCl sur ce carbure serait à refaire avant de tirer une conclusion à cet égard. L'action de PCl^5 sur le carbure de Couturier nous fournira en ce sens un rapprochement très important (voir Exp. 127). Peut-être y aurait-il lieu de rattacher ce curieux carbure aux dérivés du triméthylène.

e. — Examen du chlorure non saturé produit par KOH sur l'huile volatile.

Dans l'action de KOH sur l'huile volatile, il se forme un produit bouillant vers 90-100° que j'ai confondu pendant

longtemps avec le chlorure non saturé $(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2$ que nous étudierons au chapitre V.

Nous devrons donc anticiper sur les conclusions de ce chapitre pour exposer les faits relatifs au produit qui nous occupe.

Le chlorure $(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2$ donne assez péniblement par le sodium $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$. Dès le début de nos recherches, nous avions remarqué que l'emploi de chlorure résiduel donne des rendements très satisfaisants, et nous avons fini par attribuer cette divergence à une différence dans la constitution des deux chlorures non saturés.

Mentionnons en passant qu'un chlorure extrait de l'huile volatile, mais contenant une certaine proportion de chlorure (Éb. 95-100°) obtenu par KOH sur le chlorure de Favorski, avait donné par le sodium :

		I.	II.
Chlorure mis en œuvre		100 gr.	110 gr.
Produit	-60°	50 gr.	51 gr.
	Rés.	17	15

Les rendements en carbure (Éb. -60°) sont donc bien plus satisfaisants qu'avec le chlorure non saturé ordinaire.

Les fractions 90-100° (Exp. 74 et Exp. 76) (total 91 gr.) ont donné à la rectification 80 gr. principalement à 92-93° et sans atteindre 97°. Exp. 89.

La réduction par Na de ces 80 gr. a donné :

-65°	40 gr.
Rés.	8

Une autre opération du même genre ayant fait explosion (au soleil), on en a recueilli 8 gr. (Éb. 43°).

(*) D'après les expériences du chapitre VI.

Exp. 90. Réunissant 40 + 8 gr., on les a chauffés au bain-marie pendant deux jours avec 200 c. c. HBr très concentré. Le produit est lavé, séché par $CaCl^2$ puis par KOH. Brut 80 gr.

- 60° . .	4 gr.				
60-120 . .	5				
120-135 . .	47				
Rés. . .	11 solide		Subst.	0,3811	0,1344
			AgBr	0,5711	0,2032
			Br %	63,8	64,3

Le bromure 120-135° a été lavé et séché soigneusement, puis rectifié.

Rect.	I	II		
-125° . .	3 gr.	2 gouttes		
125-130 . .	34	24 gr.	Subst.	0,3979
			AgCl	0,4149
			Cl %	44,4
Rés. . .	5	6		

Exp. 90bis. Nous avons réuni tous les produits de ces deux rectifications. 47 gr. Par 50 gr. acétate fondu, six heures à reflux, on obtient brut 27 gr.

-85°	3 gr.		
85-120	1		
120-129	17	Subst.	0,3504
		AgCl.	0,3856
		Br. %	46,8
Rés.	4		

Conclusion. — Le chlorure non saturé obtenu par l'action de KOH alc. sur l'huile volatile se présente comme nettement différent de celui que nous étudierons plus loin et auquel, à cause de sa parenté avec le chlorure de Favorski, nous attribuerons la formule $(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2$.

Parmi les différences que nous avons constatées, celle de l'action du sodium nous a mis sur la voie. Elle est remarquable par le rendement en carbure qu'elle fournit. Le carbure que l'on obtient de cette manière (Exp. 89) se comporte comme

le pseudobutyléthylène : il en a le point d'ébullition, il fixe comme lui HBr (Exp. 90), tout en donnant cependant un bromure solide que ne donne pas le produit obtenu par la méthode ordinaire; son bromhydrate est difficilement attaqué par l'acétate sous pression ordinaire (Exp. 90[bis]).

Le point d'ébullition du chlorure dont nous venons de nous occuper est aussi nettement différent de celui dont il sera question plus loin. Rappelons à ce propos (Exp. 75) par KOH pulv. sur l'huile volatile qui fixe le point d'Éb. du nouveau chlorure vers 93°.

Sans prétendre que ce produit soit pur, notons qu'il y a place, à côté de $(CH^3)^3.CCl : CH^2$, pour un isomère très voisin $(CH^3)^3.C.CH : CHCl$.

§ 5. — Conclusions.

D'après ce que nous avons vu aux chapitres I et II, il n'y a pas de différence essentielle entre les actions de PCl^5 à froid et à chaud. Nous constatons seulement dans ce dernier cas :

1° Une moins forte proportion de chlorure solide;

2° Une plus forte proportion de chlorure liquide non saturé;

3° Une plus forte proportion de résidus.

Dans ces conditions, la réfrigération étant nécessairement incomplète et matériellement limitée comme durée, il est permis de supposer légitimement que la réaction à froid pourrait être théoriquement représentée par une équation du genre de la suivante :

$$C^6H^{12}O + PCl^5 = PCl^3O + C^6H^{12}Cl^2.$$

Cependant, pour que celle-ci soit réelle, il faudrait démontrer que $C^6H^{11}Cl$ provient de la scission de $C^6H^{12}Cl^2$ en $HCl + C^6H^{11}Cl$.

Hâtons-nous de dire que cette dernière proposition n'est pas

prouvée expérimentalement, et qu'il est permis de se demander si $C^6H^{11}Cl$ ne provient pas d'une réaction pyrogénée s'opérant pendant la distillation.

A l'appui de cette hypothèse, que nous présentons sous toutes réserves, on pourrait invoquer les arguments suivants :

1° Les résidus des opérations à chaud ne contiennent pas $C^6H^{11}Cl^3$ malgré l'emploi de cinq parties de PCl^5 au lieu de quatre ;

2° La distillation de $C^6H^{11}Cl$ brut, quel que soit le soin que l'on ait apporté à laver le produit, s'accompagne toujours d'un dégagement de HCl, et c'est pourquoi nous avons toujours soumis le produit brut distillé à de nouveaux lavages à HCl ;

3° La grande stabilité de $C^6H^{12}Cl^2$ vis-à-vis de la chaleur, et son inaptitude à réagir avec la potasse alcoolique concentrée au bain-marie pour donner pratiquement le chlorure non saturé.

A ce propos, remarquons que la transformation de $C^6H^{12}Cl^2$ en $C^6H^{11}Cl$, si elle pouvait devenir applicable en grand, ferait prendre la première place aux opérations à froid dans l'étude des dérivés chlorés de pinacoline.

Nos essais à ce sujet ayant été tout à fait infructueux, nous avons accordé la préférence aux réactions à chaud, d'autant plus qu'elles nous donnaient des résidus curieux à étudier.

Nos recherches nous ont fait reconnaître dans ces derniers un corps à allures étranges et de constitution inconnue. Il se scinde par KOH en :

1° Des produits à point d'ébullition élevé dont nous n'avons pu faire l'étude ;

2° Un chlorure non saturé $C^6H^{11}Cl$ différent de celui se formant directement ;

3° Un chlorure solide $C^6H^{12}Cl^2$, peut être identique au chlorure de Favorski, mais qui pourrait être aussi $(CH^3)^3 . C . CHCl . CH^2Cl$;

4° Un carbure (Éb. 70-80°).

La constitution du 2° et peut-être aussi celle du 3° prouve que l'huile volatile est l'origine de réactions qui n'ont que des

analogies éloignées avec celles qui se produisent principalement à froid. Elles confirment l'idée de la scission d'un composé complexe.

Actuellement le produit qui semble le plus intéressant est ce carbure (Éb. 70-80°). Ce n'est pas du tétraméthyl-éthylène, car sous l'influence de HCl, il donne un produit à forte teneur en chlore qui bout vers 30°, et qui est probablement un dérivé en C^3; mais nous n'avons pu l'obtenir à l'état de pureté et nos analyses n'indiquent qu'un minimum de chlore.

Est-ce un dérivé du triméthyl-triméthylène?

Quoi qu'il en soit, relevons ici les analogies que nous lui trouverons avec certaines fractions recueillies dans l'action de PCl^5 sur le carbure de Couturier.

Réservant nos conclusions au sujet de $C^6H^{11}Cl$, nous pouvons donc dire que, à part ce carbure (Éb. 70-80°) et les produits à point d'ébullition élevée, rien dans l'étude de PCl^5 à froid ou à chaud ne nous indique la présence de composés symétriques. Les résultats fatalement incomplets de l'étude du chlorure isomérique $C^6H^{11}Cl$ que nous avons isolé par KOH sur l'huile volatile laissent bien quelques desiderata, mais ils ne nous semblent pas porter atteinte à nos conclusions à cet égard.

Celles-ci trouveront un appui très solide dans nos expériences sur la chloruration du tétraméthyl-éthylène et du carbure de Couturier. Dans ce cas il se forme en abondance du tétraméthyl-éthylène par action de KOH sur le produit de la chloruration.

Nous avons constaté, au contraire, qu'avec la pinacoline et PCl^5, il ne se forme pas de trace de ce carbure pas plus que d'un autre composé symétrique.

CHAPITRE III.

Étude comparative des bromures de pinacone et de pinacoline.

Le bichlorure correspondant à la pinacone est difficile à obtenir ; il ne nous a pas été possible de nous le procurer en quantité suffisante pour en comparer l'étude à celle du chlorure de Favorski.

Dans ces conditions, privé d'une comparaison si utile à nos conclusions, nous avons pensé qu'il était intéressant de soumettre à l'action des mêmes réactifs les deux bromures isomères, celui de la pinacone et celui de la pinacoline.

A. — *Bromure de pinacoline.*

§ 1. — Action de PBr^5 sur la pinacoline.

L'étude que nous avons faite de PCl^5 nous a indiqué la meilleure marche à suivre pour obtenir le bromure solide correspondant au chlorure de Favorski.

Exp 91. Sur 525 gr. de pentabromure refroidi fortement dans un mélange de glace et de sel, on verse 115 gr. (théoriquement 120 gr.) de pinacoline pure. Le lendemain on chauffe très prudemment d'abord, puis au bain-marie pendant quatre heures.

Le mélange froid est ensuite versé dans un ballon rempli de glace, puis on sépare par essorage 100 gr. de bromure solide et 56 gr. de liquide.

Il y a des précautions à prendre pour manier ce produit, car il provoque le larmoiement (*) très fortement.

210 gr. de tribromure de phosphore étant refroidis dans de la glace, on y verse 124 gr. de brome; le pentabromure étant ensuite refroidi dans un mélange de glace et de sel, on y verse 72 gr. de pinacoline pure (à cette quantité correspondent théoriquement 205 gr. de tribromure). Exp. 92.

On sépare par essorage :

Bromure solide	. . .	60 gr.
— liquide	. . .	60

En opérant de la même manière, mais refroidissant avec moins de soin, nous avons obtenu seulement 14 gr. de solide et 85 gr. de liquide. Une autre opération a donné 96 gr. de bromure solide et 157 gr. de mélange liquide. Exp. 93.

Nous avons considéré ces expériences comme suffisantes au but que nous poursuivions; leurs résultats sont d'ailleurs parfaitement d'accord avec ce que nous avons appris de l'action de PCl^5. Il est possible que le mode opératoire des expériences 92 et 93 laisse à désirer et qu'il soit préférable d'utiliser PBr^5 tout à fait et pur. Quoi qu'il en soit, en ce qui concerne la constitution du bromure solide obtenu, les analogies les plus évidentes rendent légitime cette conclusion, qu'il *devrait* répondre à la même structure que le chlorure de Favorski.

§ 2. — Action de KOH sur le bromure de pinacoline.

Cinq tubes contenant chacun 20 gr. de bromure solide (Exp. 91) et 20 gr. de KOH solide, un jour à 150° et cinq Exp. 94.

(*) Nous n'avons observé que très rarement cette particularité avec les chlorures, et elle n'a jamais été constatée lorsque nous avons mis en œuvre une pinacoline très pure. Nous ne voulons cependant pas décider s'il y a là autre chose qu'une simple coïncidence.

heures à 200°. La distillation à la vapeur donne un résidu de résine *solide* et noire, comme dans l'action de KOH sur le bromure de pinacone. Le produit brut donne faiblement la réaction de Behal avec le nitrate d'argent. Rectification :

− 62° . . .	1,5 c. c. (précipite en masse par réactif Béhal).
62 − 80 . . .	1/2
80 − 100 . . .	1
100 − 108 . . .	13 gr. (pinacoline).
Rés. . . .	3
Rendement .	52 %

Exp. 95. Le bromure obtenu dans l'Exp. 92 et traité de la même manière par KOH sol. en bâtons, a donné 7 gr.

− 50° . . .	3 gr.
50 − 100 . . .	0
Rés. . . .	3
Rendement . .	30 %

Ce dernier résidu contient de la pinacoline.

Exp. 96. En opérant encore de même avec le bromure de Exp. 93, on a recueilli 24 gr.

− 60° . . .	7 gr.
60 − 95 . . .	2 c. c.
95 puis 105 − 108 . . .	13 gr. (pinacoline).
Rés. . . .	2
Rendement . .	60 %

L'action de KOH sol. sur le bromure de pinacoline donne donc de la pinacoline et du carbure acétylénique $(CH^3)^3$ C . C : CH. Ce dernier est parfois en proportion très faible. Dans ces opérations il y a lieu de croire que le rendement réel en pinacoline devrait être plus élevé, attendu que

celle-ci est partiellement attaquée par KOH en excès, tandis que le carbure acétylénique ne l'est pas.

§ 3. — Produits liquides de l'action de PBr^5.

La rectification des liquides mélangés obtenus dans Exp. 91, 92, 93, poussée jusque vers 120° dans un simple ballon distillatoire, a donné : Exp. 97.

Dist.	I.	II.	III.
-120° . . .	52	66	104
Rés. . . .	89	77	78

on lave le produit distillé à l'eau alcaline, puis on le rectifie :

-100° . . .	8
100-110 . . .	100 (pinacoline).
Rés.. . .	15

Les résidus qui contiennent beaucoup de charbon ont donné à la vapeur 59 gr. de liquide. Ce dernier donne à la rectification à peine 1 gr. sous 140°.

Il y aurait lieu de croire, d'après ces essais, que le bromure correspondant au chlorure non saturé qui sera étudié plus loin, $(CH^3)^3 . C . CBr = CH^2$, s'hydrolise facilement en pinacoline.

B. — *Bromure de pinacone.*

§ 1. — Préparation de ce bromure.

Nous avons suivi, comme étant les plus sûres, les indications de J. Thiele (*).

On se sert chaque fois de 400 c. c. d'acide bromhydrique saturé à froid. Après addition de pinacone et essorage du

(*) *Berichte*, 1894, p. 454.

bromure déposé, suivant les indications du travail cité, on sature de nouveau la solution de HBr et on y introduit une nouvelle portion de pinacone.

Exp. 98. Le tableau suivant rend compte de deux séries d'expériences, chaque série ayant utilisé la même solution.

Séries	I.		II.	
	Pinacone.	Bromure.	Pinacone.	Bromure.
	160 gr.	120 gr.	60 gr.	80 gr.
	40	30	60	95
	40	40		
	40	30		

On voit d'après cela que les rendements, bien que satisfaisants, sont assez peu constants.

Nous ne nous sommes pas occupé de rechercher ce qui reste dans la solution après essorage du bromure; nous sommes porté à croire, d'après nos essais anciens, qu'elle contient de la pinacoline. Mais nous ne sommes pas arrivé à mettre celle-ci en évidence en distillant les solutions bromhydriques *anciennes;* dans ces circonstances, il reste seulement une résine que nous n'avons pas examinée.

§ 2. — Action de KOH sol. sur le bromure solide.

Dans ces expériences le bromure de pinacone a été employé tel que et simplement lavé à l'eau et essoré. Les essais en vue de le purifier par distillation à la vapeur d'eau n'avaient pas donné de résultat.

Exp. 99. 130 gr. de bromure, traités en tubes scellés un jour à 150° et cinq heures à 200° par 130 gr. KOH en bâtons, ont donné, en s'entourant des précautions nécessaires pour éviter la volatilisation du produit, 20 gr. de liquide. Il reste un résidu noir et solide.

Rectification du liquide séché :

— 62°.	. .	$^{1}/_{2}$ c. c.
62 - 69	. . .	1 $^{1}/_{2}$
69 - 80	. . .	7 gr. (tétraméthyl).
80 - 90	. . .	2 c. c.
90 - 100	. . .	$^{1}/_{4}$
100 - 108	. . .	7 gr. (pinacoline).
Rés.	. . .	3
Rendement	. .	46 °/₀

Avec 160 gr. de bromure, on opère exactement comme dans l'Exp. 99. Exp. 100.

La distillation à la vapeur d'eau donne, avec dépôt d'un résidu noir, 29 gr. de liquide :

68 - 80°.	. .	8 gr. (tétraméthyl).
80 - 98	. . .	1,5 c. c.
98 - 110	. . .	10 gr. (pinacoline).
Rés.	. . .	7
Rendement	. .	48 °/₀

Les deux portions (Éb. 68-80°) (Exp. 99 et 100), chauffées pendant un jour en tube scellé avec 30 c. c. HCl conc., ont donné après décantation et lavage, 20 gr. Exp. 101.

— 105°.	. .	Quelques gouttes.
105 - 114	. . .	15 gr.
Rés.	. . .	3

Le produit principal, séché avec quelques pastilles de potasse et rectifié (thermomètre vérifié II), bout *complètement* à 110°6-112°0 :

0,3403

0,3933

Cl °/₀ 28,89.

Dans ces expériences, le bromure de pinacone donne donc un mélange de tétraméthyl-éthylène et de pinacoline. On remarque que les rendements sont assez peu satisfaisants. L'action de KOH sur la pinacoline tendant à former des produits à points d'ébullition élevé, semble devoir permettre de donner l'une des raisons de cette perte. Des essais nous avaient prouvé au commencement de nos recherches, vers 1896, que le bromure de pinacone, chauffé en matras scellé avec une solution alcaline caustique ou carbonatée, donne également un mélange de tétraméthyl-éthylène et de pinacoline. Les Exp. 99 à 101, qui datent de cette année-ci, concordent donc bien avec ces essais anciens. En reprenant ces derniers, on pourrait, si la question présentait de l'intérêt, arriver à des rendements meilleurs et expliquer aussi les pertes subies dans nos expériences récentes en tubes scellés.

§ 3. — Action de KOH alc. sur le bromure de pinacone.

M. Kondakow a annoncé la formation de bipropényle par l'action de KOH alc. sur ce bromure. Il lui donne (*) le point d'ébullition de 69°5-70°, lequel se confond avec la constante trouvée par M. Couturier (**).

Nos essais faits avant la publication des travaux du savant russe semblent confirmer la présence du bipropényle, mais certains tendent aussi à attribuer à ce carbure un point d'ébullition assez différent. Nous croyons utile d'en mentionner quelques-uns en passant.

Exp. 102. 250 gr. de bromure essoré sont additionnés peu à peu de 200 gr. de solution alcoolique de potasse dont 1 gr. correspond à 4,7 c. c. d'acide normal; réaction vive. On distille au bain-marie 60 gr.; en ajoutant au résidu encore 100 gr. de la

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXII, p. 173 (1900).

(**) *Ann. de chim. et phys.* (6), t. XXVI, p. 489 (1892).

même solution alcaline et en reprenant la distillation on recueille encore 10 gr. Rectification des 60 gr. :

49 - 58° . . .	11 gr.	
58 - 70 . . .	9	
70 - 83 . . .	4	
83 - 98 . . .	5	
98 - 112 . . .	15	Éb. 107-108 ; pinacoline, pas de Cl.
Rés. . . .	15	

A 450 gr. de bromure essoré on ajoute 150 gr. d'une solution sirupeuse de KOH dans l'alcool ; la réaction paraissant terminée, on ajoute encore 100 gr. de la solution alcaline, et on chauffe une heure au bain-marie. On distille au bain-marie 95 gr. Rectification : Exp. 103.

a) 48 - 55° . . .	30 gr.
b) 55 - 65 . . .	8
c) 65 - 70 . . .	7
d) 70 - 75 . . .	5
e) 75 - 95 . . .	7
f) 95 - 115 . . .	17

La fraction *a* donne un indice de brome correspondant sensiblement à un carbure C^6H^{10}.

160 gr. de bromure et 300 gr. de KOH alc. ; action nulle à froid, très vive au bain-marie où elle s'achève seule ; on distille ensuite 30 gr. (théor. 50). La distillation à la vapeur du résidu donne 5 gr. Exp. 104.

Rectification des 37 gr. :

63 - 76° . . .	13 gr.
76 - 82 (?) . .	12
Rés. . . .	12

Il semble donc, dans cette Exp. 104, que le tétraméthyléthylène tienne la place du carbure plus volatil des deux

essais précédents. Dans cette réaction comme dans plusieurs autres, et notamment l'action de KOH sur le bromure de l'alcool pinacolique, la concentration de l'alcali exerce une grande influence sur la nature du produit obtenu.

C. — Conclusions.

Les réactions sur KOH sol. des bromures de pinacone et de pinacoline, si tant est que ces produits soient définis, ne semblent se différencier que par les produits accessoires. Toutes deux donnent une proportion semblable de pinacoline.

A ce point de vue, on peut dire que la comparaison des réactions du chlorure et du bromure de pinacoline pourrait, à moins d'être appliquée avec les plus grands soins, conduire à des déductions fausses.

M. Couturier a tiré argument de ce que le bromure de pinacone ne donne pas d'oxime. Nous pouvons déduire de nos essais que les conditions pour arriver à cette fin n'ont pas dû se trouver remplies, et que dans certaines circonstances, normales ou anormales, ce bromure *devra* donner l'oxime, puisque son hydrolyse donne de la pinacoline.

CHAPITRE IV.

Chloruration du tétraméthyl-éthylène et du carbure de Couturier par PCl^5.

§ 1. — Généralités.

Le chlorure de pinacone est d'une préparation difficile par PCl^3, ainsi que nous l'apprend Couturier (*).

Depuis, Kondakow (**) a préconisé l'emploi d'une solution très concentrée de HCl ou l'action du même acide gazeux sur la pinacone.

De notre côté, ayant en vue, à ce moment de nos recherches, l'obtention de chlorure solide pur en quantité assez notable, nous avons été contraint, après quelques essais malheureux, à renoncer à ce desideratum.

Nous avons pensé alors que, faute du chlorure solide désiré, le problème plus général de la chloruration d'un dérivé symétrique fournirait tous les éléments de comparaison que nous désirions rassembler.

Le tétraméthyl-éthylène était tout désigné à cet effet; il semblait qu'il dût donner aisément le chlorure de la pinacone par simple addition du chlore libre; mais celle-ci est loin de se faire nettement et nous avons dû abandonner cette méthode.

C'est alors que nous nous sommes adressé au pentachlorure. Dans un travail antérieur (***), nous avons rappelé que

(*) *Ann. de chim. et phys.* (6), t. XXVI, p. 443.
(**) *Journ. f. prakt. Chem.* (2), 62, p. 169.
(***) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique,* 1902, p. 189.

MM. A. Colson et H. Gautier avaient utilisé, à haute température, le pentachlorure de phosphore comme agent de simple chloruration. Nous avons indiqué nous-même une application du même réactif, mais à température plus basse et sous pression ordinaire. Aujourd'hui nous sommes à même de fournir à l'appui de cette curieuse interprétation un argument plus intéressant encore.

Nous avons appliqué ce réactif à deux carbures (tétraméthyl-éthylène et carbure de Couturier) que nous étudierons dans la troisième partie de ce mémoire et que d'autres raisons nous autorisaient à considérer comme symétriques.

§ 2. — Action de PCl^5 sur le tétraméthyl-éthylène.

Le tétraméthyl-éthylène est complètement attaqué par PCl^5. Rappelons que ce carbure n'est pas pur, mais contient vraisemblablement une proportion plus ou moins forte de carbure de Couturier.

Exp. 105. Un mélange de 100 gr. de carbure et 200 gr. PCl^5 est chauffé légèrement au bain-marie. Il se fait un dégagement abondant d'acide chlorhydrique ; après deux heures de repos, on chauffe pendant environ cinq heures.

Les proportions utilisées correspondent à un excès de carbure, le rapport étant 84 : 208.

Le produit de la réaction est traité par la glace comme d'habitude, décanté et lavé rapidement à l'eau ; on dessèche à $CaCl^2$. La rectification se fait avec dégagement d'acide :

Dist.	I.	II.	III.
Carbure mis en œuvre. .	200 gr.	200	200 gr.
a) - 80°	4	8	12
b) 80 - 110	158	149	157
c) Rés. semi-solide . ..	57	57	55

A. — Traitement des résidus (169 gr.). Chauffés pendant une heure avec 250 gr. KOH alc. On distille à la vapeur : Exp. 106.

a) Liquide 67 gr.

a)	80 - 120°	3 gr.
b)	120 - 160	22
c)	160 - 200	14
d)	200 - 210	8
e)	210 - 230	11
	Rés.	8 (?)

b) Solide 30 gr. On le divise en trois tubes contenant chacun 20 gr. KOH pulv.; on chauffe un jour à 150° et cinq heures à 200°. A la vapeur on retire 2 gr. de liquide; résidu, 7 gr. de résine *jaune* pâle, presque solide. Exp. 107.

c) Résidu 43 gr. Il distille en fumant et brunissant à 200-270°; on y ajoute les fractions *c, d, e* (Exp. 106) et on en fait quatre tubes scellés contenant chacun 20 c. c. KOH alc. et 15 gr. de mélange chloré. On chauffe deux jours à 150°. La distillation à la vapeur donne 6 gr.; le résidu est de 44 gr. distillant comme suit (simple ballon) : Exp. 108.

190 - 200°. . .	4 gr.
200 - 230 . . .	20
230 - 310 . . .	13

B. — Traitement du liquide distillé 80-100° (Exp. 105). On le lave soigneusement à l'eau alcalinisée et on sèche avec $CaCl^2$. Exp. 109.

Dist.	I.		II.		
Poids	450 gr.		192 gr.		
Origine . . .	Exp. 105		*Id.*		
a) - 82° . . .	74 gr.	*a*) - 110° .	11 gr.	trouble.	
b) 82 - 100 . . .	40	*b*) 110 - 117 .	129	trouble.	
c) 100 - 110 . . .	52	*c*) 117 - 118 .	35	fumées.	
d) 110 - 115 . . .	192	*d*) Rés. .	6		
e) 115 . . .	40 fumées.				
f) Rés. . . .	47				

Dist.	III.	
Poids mis en œuvre	129 gr.	
Origine	II*b*.	
a) 113°	8 gr.	
b) 113	10	
c) 113,0 - 115,5 .	68	Subst. 0,4766; AgCl 0,5570; Cl °/₀ 28,94
d) 115,5 - 117 . .	20	peu de fumées.
e) Rés. . .	20	

La distillation II des 192 gr. s'est faite après séjour du liquide sur des pastilles de potasse.

Il semble, d'après l'analyse et le mode de formation du produit (Éb. 113-115°5), que nous ayons affaire à un isomère du chlorure non saturé produit par l'action de PCl^5 sur la pinacoline.

EXP. 110. 94 gr. de différents résidus résultant des rectifications (Exp. 109) et d'autres ultérieures, notamment de I*f*, 47 gr. et de III*e*, 20 gr.. traités au bain-marie pendant deux heures par 300 gr. KOH alc., ont donné à la vapeur :

a) Volatil 47 gr.

60 - 82°	8 gr.
82 - 120	2 à 4 gouttes.
120 - 143	31 gr. odeur d'orange.
Rés.	6 gr.

Les expériences précédentes, notamment par Exp. 109 I*a*, montrent que les produits de la réaction contiennent une forte proportion de carbures ; à ce moment je considérais ces fractions comme étant du tétraméthyl-éthylène non attaqué, alors qu'il est plutôt régénéré et mélangé de produits nouveaux.

EXP. 111. En soumettant ces têtes à une nouvelle chloruration par PCl^5, nous avons obtenu un chlorure bouillant entre 130-160° (Cl °/₀ 34,5) et qui, traité par KOH, donnait à la vapeur d'eau : *a*) un liquide dont une portion notable bouillait sous 80° ; *b*) un résidu à odeur de moisi très caractéristique.

§ 3. — ACTION DE KOH ALC. SUR $C^6H^{11}Cl$ (?).

Ce chlorure (Exp. 109, Dist. III), d'individualité d'ailleurs douteuse, se différencie nettement par son seul point d'ébullition de celui (Éb. 98°) que fournit l'action de PCl^5 sur la pinacoline. L'action de KOH alc. accuse encore cette différence.

68 gr. (Exp. 109, III*c*) et 73 gr. d'autres échantillons à points d'ébullition voisins sont traités par 450 gr. KOH alc. deux heures au bain-marie. On distille à la vapeur d'eau et, tandis qu'on retrouve comme résidu une petite quantité de liquide à odeur d'orange, on recueille un liquide dont le fractionnement donne : EXP. 112.

a)	65 - 80°	40 gr.	
b)	80 - 115	17	
c)	115 - 125	20	Subst 0,3211; AgCl 0,2211; Cl °/° 17
d)	125 - 140	4	
e)	140 - 141	10	
f)	Rés.	7	

Traitement des fractions (*b*, *c*, *d*, *e* = 51 gr.) par 100 gr. KOH alc. A la vapeur 39 gr. : EXP. 113.

- 80°	14
115 - 122	9
122 - 135	5
Rés.	3

On voit par ces expériences que la plus grande partie du composé chloré passe à l'état de carbure bouillant sous 80°. Il est vrai que notre produit devait contenir du produit d'addition de HCl à C^6H^{12} et d'autant plus que celui-ci était en excès.

Le produit hydrocarboné contient du tétraméthyl-éthylène, mais il semble difficile de décider si celui-ci provient du

chlorure de l'alcool pinacolique ou d'un chlorure non saturé analogue à celui dont nous avons supposé l'existence.

§ 4. — Action de KOH alc. sur le produit brut de l'action de PCl^5 sur le tétraméthyl-éthylène.

Exp. 114. I. — 124 gr. de carbure (*) et 320 de PCl^5 (théor. 307), à la température ordinaire, ont dégagé, après trois heures, 22 gr. HCl; on chauffe au bain-marie pendant neuf heures. HCl total dégagé : 42 gr.

Produit précipité par l'eau et lavé à l'eau alcalinisée : 170 gr.

On le mélange à 500 gr. KOH alc., on chauffe deux jours au bain-marie, puis on distille à la vapeur d'eau :

a) Volatil 116 gr.

a)	- 85°	24 gr.
b)	125-143	78
c)	Rés.	6

b) Résidu 10 gr. à odeur d'orange.

Exp. 115. Traitement de la fraction 125-143° (78 gr.) :

1° Rectification :

a)	-120°	5 gr.	
b)	120-125	10	
c)	125-135	33	Subst. 0,2912 AgCl 0,2386 Cl % 20
d)	135-138	15	
e)	138-141	5	
f)	Rés.	7	

(*) Dernière rectification de ce carbure :

		Indice de Brome :	
-68°	5	Substance	0,2083
68-74	126	Br. absorbé	0,417
74-80	14	Br. théorique	0,397
Rés.	5		

2° Traitement par KOH alc. (120 gr.) des fractions *b*, *c*, *d*, *e* (Exp. 115), un jour au bain-marie : Exp. 116.

a) 57 - 80°	. .	4 gr.	
b) 80 - 118	. .	1	
c) 118 - 130	. .	24	Subst. 0,3457 AgCl. 0,3009 Cl %. 21,6
d) 130 - 137	. .	16	Subst. 0,3204 AgCl. 0,2221 Cl %. 17,1
e) Rés.	. .	8	

3° Nouveau traitement en tube scellé par 2 p. de KOH alc. des fractions *c* et *d* (Exp. 116) : Exp. 117.

120°	. .	1/2 c. c.	
120 - 135	. .	1 c. c.	
135 - 145	. .	18 gr.	exempt de chlore.
Rés.	. .	6	

Traitement de la fraction -85° (Exp. 114, 24 gr.) par 60 c. c. HCl en tube scellé, deux jours au bain-marie : Exp. 118.

65 - 85°	. . . .	4 gr.	
85 - 110	. . .	2 c. c.	
110 - 115°	. . . .	7 gr.	Subst. 0,2936 AgCl. 0,3207 Cl %. 27
115 - 120	. . . .	10	Subst. 0,2585 AgCl 0,3045 Cl % 29,1
Rés.	. . . .	3	

On voit par cet essai que la fraction -85°, si elle contient du tétraméthyl-éthylène, ce qui est probable, est bien loin de donner un chlorure à point d'ébullition net comme le fait toujours ce carbure, qu'il soit pur ou mélangé de carbure de Couturier.

II. — Tétraméthyl-éthylène (de l'action de l'acétate de Exp. 119.

potasse sur le bromure de l'alcool pinacolique) 150 gr.; PCl^5, 400 gr. (théor. 370) :

HCl dégagé à froid après trois heures. .		20 gr.
puis au bain-marie après une heure.		40
»	» »	0

Décanté 180 gr. Par distillation du liquide aqueux à la vapeur : 7 gr.

180 gr. + KOH alc. 500 gr.; un jour à 90° à reflux. Distillé à la vapeur :

a) Volatil 90 gr.

a)	– 80° . . .	15 gr. (*)
b)	80 – 120 . . .	3
c)	120 – 140 . . .	56
d)	140 – 150 . . .	19 (**)
e)	Rés. . . .	9

b) Résidu 16 gr. odeur d'orange.

EXP. 120. Traitement des fractions *c, d, e* (Exp. 119) par KOH alc. en tube scellé à 150°. La distillation à la vapeur a donné un résidu de 3 gr. Le liquide volatil 48 gr. a été fractionné :

a)	– 80°	6 gr.	pas de réaction Béhal.
b)	80 – 100	9	
c)	100 – 140	28	
d)	Rés.	6	

Les portions bouillant vers 130° sont exemptes de chlore.

(*) Les premières gouttes de cette fraction ne donnent pas de réaction Béhal.

(**) Contenant des traces de $C^6H^{12}Cl^2$.

Les deux derniers résidus (Exp. 120*d* et 119*e*), séchés et décantés, ont donné (*) : Exp. 120bis.

145 - 160°	3.1 c. c.
160 - 190	1,2
190 - 205	3.2
Rés.	3 gr. (gelée).

§ 5. — Essais avec le carbure de Couturier.

I. — 60 gr. de carbure de Couturier pur (**), PCl^5 165 gr.; action manifeste à froid, mais moins vive qu'avec le tétra-méthyl-éthylène. Exp. 121.

Après plusieurs heures au bain-marie, on traite le produit décanté et lavé par 300 gr. KOH alc. On distille à la vapeur après deux heures au bain-marie.

a)	— 85°	13 gr.
b)	85 - 125	7
c)	125 - 145	18
d)	Rés.	7

II. — 132 gr. de carbure + 350 gr. PCl^5. Exp. 122.

HCl dégagé à froid après trois heures. . . .	15 gr.
puis au bain-marie après une heure. . .	25
» » »	10
» » » . . .	7
» » » . . .	0

On précipite par l'eau 155 gr. de liquide; la distillation à la vapeur du mélange aqueux donne 20 gr.

(*) Comparer à Exp. 125.

(**) D'après les indications qui seront données troisième partie, chap. VI.

155 gr. traités par 500 gr. KOH alc., un jour à 90° à reflux, donnent à la vapeur :

a) Volatil 75 gr. Rectification :

a)	- 85°	31 gr. (*)	
b)	85-120	5	
c)	120-145	34	
d)	Rés.	6	peu de cristaux.

b) Résidu 40 gr.

EXP. 123. Dans les essais suivants, on a traité successivement par KOH alc. (chaque tube contenant 10 gr. : 20 c. c. KOH alc. deux jours à 150°) :

1° Le résidu *b* (Exp. 122, 40 gr.).

Distillation à la vapeur : { distillé . . 5 gr. ; résidu . . 3

Rectification :	-120°	4 gouttes.
	120-140	2 gr.
	140-150	1
	Rés.	2

EXP. 124. 2° Les fractions *c* et *d* (40 gr.) (Exp. 122).

Distillation à la vapeur : { distillé . . 15 gr. ; résidu . . 12

Rectification : 15 gr.	- 80°	2 gr.	pas de réaction Béhal.
	80-100	0	
	100-120	1	
	120-147	7	contient peu de Cl.
	Rés.		

(*) Les premières gouttes ne donnent pas la réaction Béhal.

Les résidus des Exp. 123 et 124, tant des distillations à la vapeur que des rectifications, ont donné (*) : Exp. 125.

145-160° . . .	2,7 c. c.
190 . . .	1,7
205 . . .	3,4
Rés. . . .	12 gr. gelée.

Les produits de tête recueillis dans les premiers traitements par KOH (Exp. 122, 31 gr. et Exp. 121, 13 gr.) ont été réunis et rectifiés comme suit : Exp. 126.

a) 55-66° . . .	13 gr.
b) 66-73 . . .	16
c) Rés. . . .	7

Traitement de la portion *a* par 60 c. c. HCl en tube scellé, deux jours au bain-marie : Exp. 127.

a) - 70° . . .	$^1/_2$ c. c.
b) 70-109 . . .	3
c) 109-113 . . .	10 gr.
d) Rés. . . .	2

Cette distillation présente des analogies inattendues avec les faits que nous avons constatés au sujet de l'action de HCl sur le produit (70-80°), Exp. 84, 85, 86. Le produit très volatil qui entre en ébullition vers 30° possède l'odeur suave que nous avons rapprochée de celle du bromure d'éthylène; elle n'est pas aussi caractéristique dans ce cas-ci.

Ne nous attendant pas à rencontrer un produit aussi volatil dans cette distillation, la condensation en a été incomplète et, pour avoir assez de substance pour l'analyse, nous avons été forcé de recueillir jusque 70°. Malgré cela et malgré une perte

(*) Comparer à Exp. 120bis.

survenue pendant le dosage, nous avons trouvé 35,1 % de chlore. La conclusion, à moins d'erreur accidentelle dans l'analyse, ne nous semble donc pas douteuse.

Exp. 128. Traitement de la portion *b* (Exp. 126) par HCl de la même manière :

a)	- 70°	. . .	0
b)	70 - 109	. . .	1 ½ c. c.
c)	109 - 113	. . .	12 gr.
d)	Rés.	. . .	2

Rectification (P = 763^{mm}, thermomètre vérifié II) :

I. (Exp. 127, *c*.)			II. (Exp. 128, *c*.)		
- 111°4	2 c. c.		- 111°4	1 c. c. (*)	
111°4 - 112°4	7 gr.	S. 0,2834 AgCl 0,3378 Cl % 29,5	111°4 - 112°8	11 gr.	S. 0,3033 AgCl 0,3606 Cl % 29,4
Rés.	2		Rés.	2	

§ 6. — Conclusions.

Que le tétraméthyl-éthylène et le carbure de Couturier, en leur qualité de combinaisons non saturées, enlèvent du chlore au pentachlorure, cela se conçoit aisément ; mais que cette action s'accompagne d'un départ d'acide chlorhydrique entraînant la formation dans la molécule d'une ou plusieurs doubles liaisons, c'est là un phénomène peut-être difficile à expliquer d'une manière satisfaisante avec nos idées sur la valence et la saturation.

(*) Indice de brome :

Substance	0,4830.
Brome	0,4693.
Hyposulfite	48 c. c. = 0,378 gr.
Brome absorbé . . .	0,09 gr.

Ce dégagement spontané d'acide est peut-être la clef des difficultés qui s'opposent à la préparation aisée du chlorure de pinacone. D'autre part, il classe la réaction dont nous avons à faire l'étude parmi les plus compliquées, et la moindre difficulté qu'elle présente est de décider si le tétraméthyl-éthylène se formant par les alcalis vient de l'une ou de l'autre des réactions suivantes :

$$C^6H^{12}Cl^2 = Cl^2 + C^6H^{12}.$$

$$C^6H^{13}Cl = HCl + C^6H^{12}.$$

Ajoutons que nos méthodes ne sont pas encore assez parfaites pour permettre d'isoler et de reconnaître sûrement le bipropényle dans de semblables mélanges.

Dans ces conditions, nous nous sommes borné à faire une étude purement empirique en vue d'établir certaines comparaisons avec les chlorures de pinacoline.

Constatons d'abord la divergence des résultats suivant qu'on distille le produit brut de l'action de PCl^5, ou qu'on le soumet à l'action de KOH alc. avant de le distiller.

Dans le premier cas on peut, d'après Exp. 108, évaluer à 90 ou 100 gr. la proportion de produit bouillant au-dessus de 160° fournie par 600 gr. de tétraméthyl-éthylène; son point d'ébullition atteint jusque 300°.

Dans le second cas, le produit bouillant au-dessus de 160° paraît négligeable (Exp. 112 à 117 avec 124 gr. de tétra vérifié) ou faible (Exp. 119, 120 avec 150 gr. de tétra de l'acétate). Son point d'ébullition, en tous cas, ne dépasse guère 205° (Exp. 120bis).

Ce produit bouillant vers 205° n'est-il pas dû à une impureté du tétraméthyl-éthylène, notamment au carbure de Couturier qu'il contient toujours? En comparant Exp. 120bis à Exp. 125, on voit que dans le cas du carbure de Couturier le résidu semble plus important.

Cependant, tel que nous le donne l'expérience, le rapprochement est intéressant. Nous avons observé dans l'action

de PCl^5 sur la pinacoline des produits bouillant vers 270° (Exp. 55 à 58, etc.), comme dans l'Exp. 108; les expériences ont été faites de part et d'autre dans des conditions semblables. Les produits sont-ils identiques?

Si cela était vrai, ces produits à point d'ébullition élevé devraient disparaître si, dans les opérations à chaud avec la pinacoline et PCl^5, au lieu de distiller directement, on traitait au préalable par KOH alc.

L'un des points les plus caractéristiques de la chloruration du tétraméthyl-éthylène est la formation, par KOH alc., du produit non chloré à odeur d'orange et bouillant vers 140°. Bien que le rendement ne soit pas très élevé (Exp. 117, 18 gr. pour 124 gr.), que sa nature et son mode de formation soient inconnus, nous croyons que sa formation constitue un bon moyen de comparaison avec la pinacoline. L'odeur agréable que je signale se perçoit nettement dans les résidus de la distillation à la vapeur d'eau ; elle est dans ce cas un caractère sensible.

Nous avons vu (Exp. 79 et 79bis) que rien de semblable ne se produit avec la pinacoline (*).

Cependant l'objection déjà rencontrée nous poursuit au sujet de la pureté des carbures mis en œuvre. Nous pouvons nous demander si la formation de ce produit aromatique, formation que nous constatons commune au tétraméthyl-éthylène et au carbure de Couturier, n'est pas en réalité la propriété exclusive de l'un d'eux.

Enfin, la formation des carbures se rapprochant du tétraméthyl-éthylène est un autre fait caractéristique des réactions étudiées dans ce chapitre. Rappelons que dans Exp. 114, 119, 121 et 122 nous avons employé un excès de PCl^5, et que,

---

(*) A propos de l'étude de PCl^5 sur le pseudobutyl-éthylène, nous verrons (Exp. 176) qu'il se forme aussi ce composé à odeur d'orange. La comparaison n'est donc pas valable d'une manière générale ; elle est purement empirique avec la pinacoline.

si nous considérons la quantité d'acide dégagé, il est bien difficile d'admettre qu'une portion quelconque du carbure soit restée inattaquée.

Or, Exp. 127, 128, 129 nous démontrent, avec plus ou moins de netteté, mais d'une manière évidente, la présence de tétraméthyl-éthylène dans les produits de l'action de KOH.

Rien de semblable ne se présente dans l'étude de KOH sur l'huile volatile (Exp. 51 à 58, etc.). Le produit (Éb. 70-80°) qui se forme ne contient pas de tétraméthyl-éthylène. (Voir deuxième partie, chapitre II, § 4, C *d.*)

Pourtant un caractère semble devoir établir un lien entre ce corps et un autre analogue que nous fournit le carbure de Couturier. On comparera dans ce sens Exp. 83-86 à Exp. 127. Rappelons que celle-ci demande à être répétée.

Nous nous proposons de le faire plus tard; l'avenir décidera s'il y a là un caractère assez net pour prouver l'existence d'une trace de carbure de Couturier dans les produits de la pinacoline. Nous n'hésitons pas à dire que cela établirait la preuve que la pinacoline, telle que nous l'avons obtenue, contient une combinaison symétrique, vraisemblablement l'oxyde.

CHAPITRE V.

Étude du chlorure non saturé.

§ 1. — Composition du liquide (Éb. 90-105°) obtenu par PCl^5 sur la pinacoline.

Le chlorure distillant à 90-105°, dans toutes les préparations exécutées au chapitre II, est constitué par un produit non saturé dont la constitution peut être vraisemblablement représentée par

$$(CH^3)^3 . C . C\,Cl : CH^2.$$

Pour étudier la composition du liquide (Éb. 90-105°) obtenu par PCl^5 sur la pinacoline à chaud, nous prendrons comme exemple la sixième série, Exp. 44 (I à V).

Exp. 130. Série I (Exp. 44). — 626 gr. distillent en fumant fortement :

a)	-95° . . .	8 gr.
b)	95-98 . . .	543
c)	Rés. . . .	10 solide.

Des lavages répétés de *a* et *b* ont réduit cette quantité à 500 gr. de produit séché à $CaCl^2$. On l'a ensuite traité par P^2O^5.

Une nouvelle rectification (P. 755^{mm}) a donné 96°8-97°2 290 gr. (voir ci-dessous an. I).

Ce produit, après une nouvelle dessiccation à P^2O^5, a donné par rectification (P. 760^{mm}) :

-96°7 . . .	15 gr.
96,7-97,0 . . .	245 an. II.
Rés. . . .	15

A côté des 245 gr. de cette dernière rectification, on a retrouvé, en réunissant les têtes et les queues, et en traitant par l'eau P^2O^5, au total 239 gr. de produit.

Dont 160 gr. (P. à 15° = 758mm) :

- 96°	8 gr.	
96° - 96,6	13	
96,6 - 97,4	96	an. III.
97,4 - 97,6	22	
Rés.	13	

Analyses	I.	II.	III.
Substance	0,3874 gr.	0,4651 gr.	0,4530 gr.
AgCl	0,4531	0.5496	0,5331
Cl °/o	28,93	29,22	29,28

Série II (Exp. 44). — 407 gr. lavés soigneusement, séchés par $CaCl^2$, puis deux fois par P^2O^5. Exp. 131.

353 gr. (P. à 15° = 759mm) :

- 96°	22 gr.	
96°0 - 96,6	40	
96,6 - 97,4	227	Subst. 0,4559; AgCl 0,5335; Cl °/o 28,97
97,4 - 97,6	41	
Rés.	13	

Série III (Exp. 44). — Les 482 gr. -110° lavés soigneusement à l'eau alcaline puis à l'eau, séchés à $CaCl^2$ puis à P^2O^5, ont été divisés en deux portions et distillés comme suit : Exp. 132.

Poids		205		205
P. à 15°		768mm		773mm
a)	- 96°8	10 gr.	- 97°5	22 gr.
b)	96°8 - 98,0	137	97°5 - 98,2	137
c)	98,0 - 98,2	37	98,2 - 99,0	19
d)	Rés.	19	Rés.	27

Les produits *b* de ces deux rectifications ont été redistillés comme suit :

Poids	274	
P. à 15°	765	
- 97°2 . . .	274 gr.	
97°2 - 97,5 . . .	220	Cl °/₀ 29,2
97,5 - 97,7 . . .	25	
Rés. . . .	10	

Exp. 133. Série IV (Exp. 44). — 530 gr. ont été lavés au moyen d'une solution alcaline, puis desséchés à $CaCl^2$ et P^2O^5, distillés en I; la distillation II a été faite avec le produit principal de I; le produit principal de II a été lavé deux fois à HCl et a fourni une solution acide qui a donné à la distillation environ 1 c. c. de pinacoline à odeur très nette; il a été distillé en III après dessiccation par P^2O^5 :

Dist.	I.	II.	III.
Poids	430	289	135
Origine		I*g*	II*e*
P. à 15°. . . .	766mm	766mm	?
a) 97° . . .	36 gr.	|	|
b) 97,2 . . .	|	42 gr.	12 gr.
c) 97,4 . . .	|	32	|
d) 97,6 . . .	|	|	115 an. III
e) 97,8 . . .	|	190 an. II	|
f) 98,0 . . .	|	16	|
g) 98,2 . . .	289 an. I	|	|
h) 99,0 . . .	65	|	|
i) Rés. . . .	45 sol.	10 sans crist.	5

An.	I (*).	II.	III.
Substance . . .	0,4002	0,4983	0,3974
AgCl	0,5270	0,5881	0,4790
Cl °/₀	32,5	29,20	29,82

(*) L'élévation de la teneur en chlore tient évidemment à l'entraînement du chlorure de Favorski. Nous ne nous sommes jamais fié à l'analyse lorsque le résidu de la distillation contenait des cristaux.

Série V (Exp. 44). — 739 gr. lavés à l'eau alcalinisée jusqu'à persistance d'alcalinité, puis à l'eau, et desséchés à l'anhydride phosphorique. On a rectifié le chlorure une seconde fois (Dist. II), puis lavé à HCl, ce qui a provoqué la séparation de 1cc5 de pinacoline; on a ensuite lavé, séché avec P^2O^5 et rectifié (Dist. III). En vue de rechercher si l'élévation légère de la teneur en chlore par suite du lavage à HCl ne devait pas être rattachée à un lavage incomplet de l'acide halogéné, nous avons soumis le produit principal de la distillation III à un lavage scrupuleux avec de l'eau alcalinisée, puis distillé après dessiccation avec $CaCl^2$ (Dist. IV); le produit principal de cette dernière distillation a été desséché avec P^2O^5 (Dist. V). Exp. 134.

<table>
<tr><th>Dist.</th><th>I.</th><th>II.</th><th>III.</th><th>IV.</th><th>V.</th></tr>
<tr><td>Poids . . . .</td><td></td><td></td><td>env. 430</td><td>361</td><td>251</td></tr>
<tr><td>Origine . . . .</td><td></td><td>Ik</td><td>IIh</td><td>IIIj</td><td>IVc</td></tr>
<tr><td>P. à 15° . . . .</td><td></td><td></td><td>776,5</td><td>742</td><td>?</td></tr>
<tr><td>a) 96° . . .</td><td>36 gr.</td><td>5 gr.</td><td>|</td><td>15 gr.</td><td>|</td></tr>
<tr><td>b) 96,2 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>15</td><td>|</td></tr>
<tr><td>c) 96,3 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>288 an. III</td><td>|</td></tr>
<tr><td>d) 96,6 . . .</td><td>|</td><td>50</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>e) 96,9 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>15</td></tr>
<tr><td>f) 97,0 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>g) 97,1 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>220 an. IV.</td></tr>
<tr><td>h) 97,2 . . .</td><td>|</td><td>482 an I.</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>i) 97,8 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>j) 98,0 . . .</td><td>|</td><td>|</td><td>379 an. II</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>k) 98,2 . . .</td><td>569</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>l) Rés. . . .</td><td>46 sol.</td><td>30 liq.</td><td>?</td><td>32</td><td>15</td></tr>
</table>

An.	I.	II.	III.	IV.
Substance . . .	0,4588	0,3837	0,4174	0,4402
AgCl	0,5255	0,4661	0,5013	0,5255
Cl °/o	28,33	30,07	29,73	29,53

Examen des résidus de la rectification du chlorure non saturé. — Les essais et analyses que nous venons de mentionner (Exp. 130 à 134), s'ils nous indiquent les conditions à réunir pour obtenir $C^6H^{11}Cl$ pur, ne nous renseignent nullement jusqu'à quel point ce corps peut être accompagné d'autres composés à point d'ébullition voisin. En vue d'élucider cette question, nous avons réuni, dans la mesure du possible, tous les chlorures résiduels (têtes et queues) des purifications (Exp. 130 à 134).

Ceux-ci s'élevaient à 948 gr. A ce chiffre il faut ajouter 1123 gr. de chlorure pur analysé (Exp. 130-134), total 2071 au lieu de 2786 (-110° Exp. 44). Les 715 gr. restants représentent le chlorure solide et peut-être aussi l'un ou l'autre échantillon utilisé pour des essais.

Exp. 135. Ces 948 gr. ont été lavés à HCl, puis à l'eau alcalinisée, séchés par $CaCl^2$, puis par P^2O^5 :

Dist.		I.		II.		III.
Poids mis en œuvre.		931 gr.		831		575
Origine.				1*b*		I*c* séché à P^2O^5
Pression						737^{mm}
a)	-97°2 . .	54 gr.	-96°	90 gr.	-96	47 gr.
b)	97°2-98,2 . .	830	96-97	48	96°0-96,2	480 (*)
c)	Rés. . .	47	97-98	671	Rés.	5
d)			Rés.	12		

(*) Analyse :

Subst.	0,4310
AgCl.	0,5132
Cl °/o	29,46

Examen des résidus de l'Expérience 135.

Dist.		I.		II.	III.	Exp. 136.
Poids mis en œuvre.		54 gr.		485	360	
Origine.		Exp. 135 Ia.		Exp. 135 Ic, IIabd, IIIac. Exp. 136, I (*).	Exp. 136 IIe.	
P.				756	759	
a)	-80° . . .	3 gr.	-96°	33 gr. . . .	|	
b)	80-90 . . .	4	96,6	| . . .	33 gr.	
c)	90-95 . . .	1	96,7	50 . . .	|	
d)	95-98 . . .	39	97,0	| . . .	282 (**)	
e)	Rés. . . .	5	97,4	360 . . .	|	
f)			Rés.	42 . . .	30	

Conclusions. — Les Exp. 130 à 136 prouvent que le liquide (Éb. 90-105°) obtenu par PCl^5 sur la pinacoline contient exclusivement, outre le chlorure de Favorski et ses impuretés, un corps liquide bouillant vers 97° avec une très grande fixité (***).

Rappelons que ces expériences comportent l'emploi d'un excès notable de PCl^5 (2,5 p. au lieu de 2) et la chauffe d'un jour au bain-marie. Malgré ces précautions, la pinacoline n'est pas complètement attaquée, ainsi que le prouve l'examen du produit distillé à la vapeur d'eau (Exp. 46) et celui de HCl de lavage des Exp. 133 et 134. La préparation du chlorure pur par une seule attaque au moyen de PCl^5 ne nous a donné qu'accidentellement des résultats satisfaisants, l'attaque de

---

(*) On a ajouté des résidus analogues d'autres opérations.

(**) Analyse :

Subst.	0,3976
AgCl	0,4682
Cl %	29,13

(***) Nous négligeons la fraction bouillant sous 90°. Exp. 136 en indique 7 gr. venant de 2786 gr. de chlorure non saturé brut. C'est probablement le même produit que celui mentionné Exp. 45, 46, 47.

l'oxychlorure de phosphore ayant été exécutée par une quantité d'eau insuffisante, et les lavages par HCl s'étant faits naturellement au cours de l'opération.

§ 2. — PRÉPARATION DU CHLORURE NON SATURÉ.

Les expériences dont nous avons donné le détail dans les notes de Exp. 130 à 136 ne constituent pas un mode de préparation de ce chlorure aussi satisfaisant qu'il semble pouvoir l'être. La proportion élevée de PCl^5, et la chauffe prolongée pendant un jour entier semblent influer sur la proportion du résidu et sur la nature de ce dernier ; en effet, au lieu de distiller presque complètement à la vapeur d'eau, comme c'est le cas dans d'autres circonstances, il laisse un résidu parfois considérable, et cela constitue pour ainsi dire une perte sèche.

Avec la particularité que nous avons mentionnée, que HCl enlève à froid au chlorure non saturé brut une certaine proportion de pinacoline, nous avions pensé arriver à une purification suffisante de ce chlorure, sans passer par l'emploi d'un trop grand excès de PCl^5. La relation des expériences suivantes va nous montrer que, même en ne réduisant la proportion de PCl^5 que de 2,5 p. à 2,25 p., on semble diminuer la proportion du résidu et augmenter le rendement en chlorure non saturé brut. Cependant, avec ces nouvelles proportions, et malgré les nombreux lavages à HCl du produit brut et du produit distillé, il nous a été impossible d'arriver à un chlorure non saturé pur.

Dans l'expérience qui va suivre, nous ne tenons pas compte du produit distillé pendant la réaction dont la proportion est sensiblement constante. Quant à celui distillé à la vapeur d'eau, on verra qu'il se retrouve en quantité notablement plus élevée que dans l'Exp. 44 (2,5 p. de PCl^5). Ceci est d'accord avec l'attaque incomplète de la pinacoline dans les cas qui nous occupent actuellement.

Les opérations ont été conduites exactement comme il est

décrit chapitre II, § 1; au lieu de chauffer un jour comme dans Exp. 44, on a chauffé seulement deux heures après la première action.

Exp. 137.

Opérations		I.	II.	III.	IV.
Pinacoline 100 gr.		5 fois	10	6	8
Proportion de PCl^5		210	225	225	225
Mélange décanté		518	1067	675	820
Dist. à la vapeur		30 ?	90	?	?
Rect.	-110°	294	680	377	461
	°/o	59	68	63	57
	Rés. A	171	316	295	380
Par la vap. d'eau le rés. A donne	Dist.	113	260	225	317
	Rés.	47	56	70?	60?
	°/o	27	18	24	16

Le produit de Exp. 137 I, rectifié comme il convient (95°1-96°0; P. 751mm), a donné les deux analyses suivantes I et II; lavé quatre ou cinq fois à HCl, puis à l'eau alcalinisée, séché et rectifié, il a donné le chiffre III. Un traitement ultérieur par PCl^5 après lavage à HCl du produit brut, rectification, lavage à HCl du produit distillé, deux rectifications (*), etc., a donné IV.

I.	II.	III.	IV	Théor. pour $C^6H^{11}Cl$.
0,3402	0,4170	0,4147	0,4091	
0,3689	0,4539	0,4623	0,4819	
26,84	26,93	27,6	29,27	29.95

(*) Données de la deuxième rectification, P. 759mm, 375 gr.

-95°	18	
95° - 95°6	338	an. IV.
Rés.	17	

Quant au produit des op. II, III, IV (Exp. 137), il accusait environ 26 °/₀ de Cl, ce qui a nécessité un second traitement par PCl^5; l'opération se fait à température ordinaire, puis au bain-marie pendant un jour.

Exp. 138.

Poids du chlorure . . .		838	1088
Origine		Exp. 137. III et IV	Exp. 137. II et autres
PCl^5.		320	800
Produit brut lavé . . .		770	1095
Rect. I.	-110° . .	610	917
	Résidu . .	152	175
Rect. II.	-95° . .	*a*) 10 gr.	133 gr.
	95-98 . .	*b*) 545 Cl °/₀ 29,5	737 Cl °/₀ 28,6
	Rés. . .	*c*) 28	20

Nous avons à peine besoin d'ajouter que ce second traitement (Exp. 138) a été accompagné des mêmes lavages soignés à HCl que nous avons recommandés antérieurement.

Nous indiquerons plus loin, au sujet de l'action de Na sur le chlorure sec, une méthode complémentaire de purification.

§ 3. — Action du sodium sur le chlorure non saturé sec.

Nous avons vu que, dans la plupart des cas, lé chlorure non saturé $C^6H^{11}Cl$ est accompagné de produits non chlorés qu'il est impossible de séparer par distillation fractionnée.

La pinacoline se trouve parmi ces impuretés, et vraisemblablement les constitue à elle seule.

Quoi qu'il en soit, l'expérience nous a démontré que le sodium, à défaut de PCl^5 qui est évidemment plus pratique, pourrait constituer un excellent agent de purification du chlorure non saturé.

Nous l'avons employé à un moment de nos recherches où

nous attribuions à la présence de l'humidité la faiblesse de la teneur en chlore que nous donnaient nos analyses. Depuis nous avons reconnu que même P^2O^5 était superflu pour dessécher le produit, et que $CaCl^2$ fondu et grenu peut parfaitement remplir cet office.

Le rôle de Na sur $C^6H^{11}Cl$ impur nous paraît donc pouvoir s'interpréter par la transformation de la pinacoline en alcool (Éb. 120°), produit qui peut se séparer aisément de $C^6H^{11}Cl$ (Éb. 97°), soit par simple distillation fractionnée, soit mieux encore par distillation en présence de sodium.

SÉRIE I. — Un chlorure rectifié soigneusement et accusant 27,1 °/o Cl a été additionné de sodium et abandonné pendant quinze jours dans un flacon bouché; le métal se recouvre d'une poudre noirâtre friable et finit par disparaître complètement. A ce moment on ajoute de l'alcool, puis de l'eau, et on distille à la vapeur. Le produit séché a été rectifié d'abord de 96°-97°, puis : Exp. 139.

-96°8 . . .	3 gr.
96,8-97,0 . . .	59
Rés. . . .	3

La fraction principale de cette dernière rectification a donné :

Analyse.	I.	II.	Teneur en chlore avant le traitement.
Substance	0,4303	0,4056	—
AgCl . .	0,4965	0,4744	—
Cl °/o . .	28,55	28,95	27.1

SÉRIE II. — Nous avons essayé ensuite un chlorure qui avait été obtenu par deux traitements successifs à PCl^5, en s'entourant de toutes les précautions précédemment décrites. Séché à P^2O^5. Exp. 140.

P. 747^{mm}5; thermomètre vérifié II.

a)	-96°4	. . .	18 gr.			
				Subst.	0,4376	0,3863
b)	96,4-97,0	. . .	182	AgCl	0,3773	0,3335
				Cl °/₀	28,7	28,8
c)	Rés.	. . .	33			

177 gr. de la fraction *b*, maintenus dans un flacon bien bouché, ont été additionnés, dans l'espace de huit jours environ, de 18 gr. de sodium. Quinze jours après, celui-ci s'étant transformé en une poudre noire friable, on a ajouté prudemment de l'alcool, puis de l'eau; enfin on a décanté le produit, puis lavé et séché à $CaCl^2$:

50°	. . .	25 gr.
50 - 90	. . .	quelques gouttes.
90 - 100	. . .	90
Rés.	. . .	9 distille dans un petit ballon à 200°-230°.

Le produit principal a été rectifié deux fois. Résultat de la deuxième rectification :

P. 756^{mm}; thermomètre vérifié II.

-97°0	. . .	5 gr.
97,0-97,2	. . .	65 (Cl °/₀ 28,85 et 28,82)
Rés.	. . .	12

Quant aux produits de tête (25 gr.), redistillés lentement, ils ont donné 20 gr. 40-50°, principalement à 42°, et rien à 70-80°.

Exp. 141. Les 20 gr. (40-45°) ont été chauffés à 100° pendant trois jours avec 80 gr. de HBr conc.; on a décanté 23 gr. :

40 - 41°	. . .	11 gr.
41 - 50	. . .	chaque fraction mesure moins de ½ c. c.
50 - 90	. . .	
90 - 115	. . .	
115 - 130	. . .	6 gr. sans fumée.
Rés.		cristallisé.

De ce résidu on a essoré un produit blanc que l'on a lavé à l'eau et analysé :

Substance . . .	0,3832	
AgBr	0,4419	$C^6H^{12}Br^2$
Br °/o (*)	49,0	65,6 °/o.

Cette Exp. 141, qui semblerait accuser l'absence de tétraméthyl-éthylène, est imparfaite en ce sens qu'elle ne nous donne aucune indication sur le carbure C^6H^{10} qui semble se trouver dans les produits de la réaction (donnant un bromure cristallisé par HBr); elle est également incomplète au sujet du produit non absorbé par HBr (Éb. 40-41°, 11 gr.).

La solution de ces questions demandait donc la mise en œuvre de quantités de chlorure beaucoup plus considérables.

Série III. — Les fractions de chlorure analysées (Exp. 138), 545 gr. + 737 gr., auxquelles on a ajouté 88 gr. du produit (Exp. 137 I, an. IV), ont été additionnées de 77 gr. de sodium en différentes fractions. Après quelques jours, le sodium étant déjà fortement attaqué, on a distillé le tout au bain d'huile. La distillation, conduite lentement en vue d'attaquer à fond le métal, a été poussée jusqu'à 200°. Exp. 142.

A. — On a recueilli 1142 gr. Exp. 143.

	I.	II.
Poids	1142 gr.	72 + 36 gr.
Origine.	Exp. 142	Exp. 143 I*c* puis *e*
a) - 65° . . .	132 gr.	15 gr.
b) 65 - 80 . . .	16	1
c) 80 - 95 . . .	72	0
d) 95 - 18 . . .	861	76
e) Rés. . . .	36	6

(*) L'écart de 49 à 65 °/o est considérable; notre bromure solide était imprégné des liquides $C^6H^{13}Br$ et $C^6H^{11}Br$ que les lavages à l'eau n'avaient pas enlevés. L'état cristallin du résidu est surtout à considérer ici.

	III (*).
Poids	937
Origine	Exp. 143 I*d* et II*d*
P.	751 à 15°
- 96°6 . . .	29 gr. trouble
96,6 - 97,2 . . .	53
97,2 - 97,7 . . .	819 { Subst. 0,3314 ; AgCl 0,3919 ; Cl °/o 29,85
Rés. . . .	30

Exp. 144. *B*. — Le résidu sodique traité par l'alcool s'échauffe à peine; on étend d'eau et on distille à la vapeur; il passe un liquide mobile, environ 200 c. c., que l'on a eu le malheur de perdre entièrement; il reste un liquide épais non distillable à la vapeur, 30 gr., que l'on dessèche par $CaCl^2$; on en décante 23 gr.

La distillation dans un simple ballon donne :

210 - 240° . . .	10 gr.
240 - 260 . . .	7
Rés. . . .	4

Exp. 145. Examen des produits hydrocarbonés volatils de Exp. 143, I et II*a*. Rectification (thermomètre vérifié I; P. = 748^{mm}) :

a) 37°5 - 39°6 . . .	45 gr.
b) 39,6 - 42,5 . . .	72
c) 42,5 - 50 . . .	2
d) 50 - 85 . . .	1 c. c.
e) Rés. . . .	22

Exp. 146. Exp. 143, I*b* 65-80°, 17 gr., a donné, dans les mêmes conditions :

a) - 45° . . .	9 gr
b) 50 - 85 . . .	1 c. c.
c) Rés. . . .	4 gr.

(*) Thermomètre vérifié II.

Traitement par HBr de Exp. 145 *ab* et Exp. 146 *a* (Exp. 145-146); on chauffe deux jours au bain-marie en matras scellé avec un excès de solution aqueuse très concentrée de HBr : Exp. 147.

Traitement		I.		II.
Poids mis en œuvre. . .		126 gr.		36 gr.
Origine		Exp. 145 et 146		Trait. I *a*
Bromure brut décanté . .		188 gr.		55
Dist. du br.	*a*) P. ord. 40-45°.	36	Dist. P. ord.	-120° 1,5 gr.
	b) Dist. vide . .	120		120-135 49
	c) Rés. semi-sol.	84		Rés. 4

Traitement des bromures distillés par l'acétate de potasse fondu, sous pression ordinaire et à reflux : Exp. 148.

		I.	II.
Origine		Exp. 147, I*b*	Exp. 147, II*b*
Bromure		120 gr.	49 gr.
Acétate		200	80
Durée de chauffe . .		8 heures	8 heures
Rect.	*a*) - 80° . . .	33 gr.	8 gr.
	b) 80-100 . . .	5	2
	c) 100-130 . . .	44	14
	d) Rés. . . .	4	5

Nouveau traitement par l'acétate dans les mêmes conditions des fractions (Exp. 148 I, *c* et *d*). Brut distillé, 38 gr. Exp. 149.

a) - 80° . . .	quelques gouttes	
b) 80-120 . . .	2 gr.	
c) 120-133 . . .	31	Subst. 0,4271 AgCl 0,4504 Cl °/o 44,87
d) Rés. . . .	2	

Exp. 150. Traitement par l'acétate en tubes scellés à 200° des fractions (Exp. 148 II, *c* et *d*, et Exp. 149 *c* et *d*) :

- 80°	. . .	5 gr.
80 - 100	. . .	1
100 - 130	. . :	3
130 - 150	. . .	10
Rés.	. . .	6 + autre reste 3 gr.

Exp. 151. Série IV. — Nouveau traitement d'un échantillon de chlorure $C^6H^{11}Cl$ obtenu par deux traitements successifs à PCl^5. Rectification avec le thermomètre vérifié II :

Dist.		I.			
Poids mis en œuvre		865			
P.		757mm			
a)	- 96°,6	45 gr.			
b)	96,6 - 98,0	725	Subst. / AgCl / Cl %	0,2837 / 0,3353 / 29,23	0,3437 / 0,4057 / 29,18
c)	Rés.	84 liq.			

Dist.		II.		
Poids mis en œuvre		720		
Origine		I*b*		
P.		765mm		
a)	- 97°0	16 gr.		
b)	97,0 - 97,8	651	Subst. / AgCl / Cl %	0,3262 / 0,3861 / 29,23
c)	97,8 - 98,1	33	Subst. / AgCl / Cl %	0,3415 / 0,4028 / 29,18
d)	Rés.	18		

Exp. 152. On a traité par le sodium : 1° par 64 gr. de sodium, 685 gr. fractions *b* et *c* (Exp. 151, II); 2° par 17 gr. de sodium, 132 gr. de chlorure pur et analysé, retiré des résidus (têtes et queues) des mêmes rectifications (Exp. 151, I et II.)

A. — De la première portion on distille au bain d'huile 162 gr. :

a)	-80°	135 gr.
b)	80-98	313
c)	Rés.	10

Une nouvelle rectification des 135 gr. ayant distillé sous 80° (Exp. 152, *A*) donne, sous 48°, *106 gr.* auxquels on ajoute 15 gr. de produit analogue de la deuxième fraction (132 gr.) de chlorure traité par le sodium (17 gr.).

La rectification très lente de la portion *b* 313 gr. (P. 768mm5 thermomètre vérifié II) donne :

-97° . .	42 gr. trouble.					
			Subst.	0,2505	0,3497	0,2563
97,0-97,8 . .	242		AgCl	0,3061	0,4249	0,3115
			Cl °/o	30,22	30,12	30,06
Rés. . .	20					

B. — Les deux résidus sodiques pulvérulents et secs ont été traités par l'alcool à reflux, puis par l'eau ; on distille à la vapeur :

α) Volatil 135 gr.

a)	- 60°	43 gr.
b)	60- 90	2
c)	90-100	75
d)	Rés.	7

β) Résidu 40 gr.

Nous sommes suffisamment renseignés par les expériences antérieures sur le résidu qui ne contient que des produits bouillant au-dessus de 200°. Les carbures de réduction seuls sont encore à étudier ; nous en avons deux échantillons : 106 gr. (voir Exp. 152, *A*) et 43 gr. (-60° Exp. 152, *B*). Le point d'ébullition ayant été déterminé antérieurement (Exp. 145 et 146), nous l'avons essayé comme suit :

Traitement par HCl en vue de prouver l'absence de quantités Exp. 153.

notables, soit de tétraméthyl-éthylène, soit de carbure de Couturier, dans ce mélange hydrocarboné.

30 gr. des 106 gr. + 150 c. c. HCl conc.; deux jours au bain-marie en matras scellé. Décanté après lavage 30 gr. Rectification :

a)	- 45°	20 gr.
b)	55 - 105	1/2 c. c.
c)	109 - 113	5 gr.
d)	Rés.	2

Exp. 154. *Traitement par* HBr en vue de rechercher dans ces mêmes carbures la présence de C^6H^{10}.

A. — 76 gr. du restant des 106 gr. (Exp. 152, *A*) + 15 gr. (id.) + 20 gr. (Exp. 153, *a*), chauffés pendant deux jours avec 400 c. c. HBr très concentré, ont donné brut 182 gr., dont on distille sous pression ordinaire 9 gr., puis dans le vide :

(Brut 170 gr.)	Distillé. . .	156 gr.	
	Rés. . .	5	contenant des cristaux.

Essai du bromure distillé :

Substance	0,441 gr.
Brome	0,257
Hyposulfite ...	16cc,5 = Br. 0,13 gr.
Br. absorbé ...	0,127 gr.

B. — 43 gr. (Exp. 152, *B a*) et 200 c. c. HBr sont chauffés en matras pendant deux jours au bain-marie. Environ 10 gr. de carbure non attaqué, distillant sous 80° à la pression ordinaire; puis on distille dans le vide (brut 72 gr.) :

Dist.	52 gr.	
Rés. crist.	12	Subst. 0,2075 AgBr 0,3056 Br % 61,6

Essai du bromure distillé :

Substance	0,432 gr.
Brome.	0.324
Hyp.	11^cc^,6 = 0,09 gr. Br.
Br. absorbé	0,222 gr.

Les deux indices de brome précédents prouvent que le bromure distillé contient encore un composé non saturé. Ce fait ne peut s'expliquer que par la présence dans ce dernier de $C^6H^{11}Br$ provenant de l'incomplète saturation de C^6H^{10}. Cette interprétation est confirmée par l'action ultérieure de HBr sur ce dernier bromure.

Les deux fractions distillées en *A* et *B* (Exp. 154) ont été chauffées pendant quatre jours avec 400 c. c. HBr très conc. Brut 207 gr. Dans le vide :

Distillé	183 gr. (*)	
Rés.	20	liquide.

Conclusions. — L'action du sodium peut servir à purifier le chlorure non saturé; elle semble conduire à une teneur en chlore qui est rarement atteinte par l'emploi du PCl^5 seul, mais elle ne paraît donner aucun résultat (Exp. 140) lorsqu'on traite par l'eau le produit sodique.

Cette action du sodium sur $C^6H^{11}Cl$ s'accompagne de la formation de composés alcalins dont nous ne chercherons pas à interpréter la formation ni la nature. A part cela, les choses se passent comme si le sodium provoquait successivement les réactions suivantes :

$$C^6H^{11}Cl - HCl = C^6H^{10}$$
$$HCl + Na = NaCl + H$$
$$C^6H^{10} + H^2 = C^6H^{12}$$

(*) On a chauffé le bain d'huile 120°; $C^6H^{13}Br$ distille vers 40° dans le vide.

L'existence d'un carbure C^6H^{10} dans les produits de la réaction est prouvée par la formation au moyen de l'acide bromhydrique du résidu cristallisé $C^6H^{12}Br^2$ (Exp. 141, 154). On voit, en effet, d'après les équations qui précèdent, que la réduction de C^6H^{10} en C^6H^{12} ne peut être complète.

Le mélange hydrocarboné de l'action du sodium donne fortement la réaction avec la solution alcoolique de nitrate d'argent; d'autre part, son point d'ébullition (Exp. 145, 146) semble permettre de conclure que c'est un mélange de $(CH^3)^3 . C . C : CH$ et $(CH^3)^3 . C . CH : CH^2$; cependant nous n'avons pu arriver à établir expérimentalement cette proposition avec certitude. Nous avions espéré pour cela transformer facilement C^6H^{10} en $C^6H^{12}Br^2$, mais cette transformation n'est pas suffisamment nette pour permettre un dosage approximatif de l'hexine (Exp. 154), et les réactions sûres nous manquent pour différencier le bromure de pinacoline du bromure de pinacone ou de tout autre (voir ci-dessus, chap. III).

On remarquera ultérieurement que l'action de HCl sur $(CH^3)^3 . C . C : CH$ n'a pas présenté la netteté à laquelle on était en droit de s'attendre (Exp. 199); dans ces conditions, il n'est pas étonnant que HBr ne nous ait pas donné satisfaction. D'autre part, il est bon de remarquer aussi que, pour certaines raisons (Exp. 102), nous croyons qu'il y aurait lieu d'abaisser le point d'ébullition du bipropényle.

Quant au carbure C^6H^{12}, on peut, sans erreur sensible, le considérer comme exempt de carbure symétrique (Exp. 153).

Nous n'avons pas examiné la question de savoir si le mélange hydrocarboné bouillant sous 45° contient un carbure saturé. Cette recherche eut demandé des quantités exagérées de substance. Nous estimons d'ailleurs comme probable qu'il s'y trouve une petite quantité d'hexane. Les réactions de ce genre, que notre esprit s'est accoutumé à considérer comme graduelles, imaginant que l'hydrogène naissant mis en présence de C^6H^{10} et C^6H^{12} attaquerait d'abord exclusivement C^6H^{10}, sont cependant intéressantes à étudier. L'action de C^6H^{10} sur HCl (Exp. 199) est instructive à ce point de vue.

Dans tous les cas, il nous paraît certain que la portion hydrocarbonée non absorbée par HBr dans Exp. 154 *A* et *B*, ne contient qu'une faible proportion de carbure saturé.

Nous ne nous sommes pas occupé de déterminer la nature du produit bouillant au-dessus de 200° (Exp. 144), pas plus que nous n'avons pu étudier celui qui se forme avec PCl^5 sur la pinacoline.

§ 4. — Action de l'eau sur le chlorure non saturé.

Nous avons vu à différentes reprises les difficultés que l'on éprouve à arriver à $C^6H^{11}Cl$ ayant une teneur en chlore proche de la théorie. Même lorsqu'on emploie 2,5 parties de PCl^5 et que l'on chauffe un jour, il est nécessaire d'éliminer de petites quantités de pinacoline inattaquée (ou régénérée).

Devant ces faits, on pourrait croire que $C^6H^{11}Cl$ est peu stable à l'état pur. Cette supposition serait confirmée par des observations nombreuses que nous avons faites : chaque fois que l'on obtient le chlorure non saturé par $C^6H^{12}Cl^2$ ou bien par les résidus de l'action de PCl^5, qu'on attaque incomplètement $C^6H^{11}Cl$ ou $C^6H^{12}Cl^2$ par KOH (*), chaque fois qu'on le traite incomplètement par le sodium en présence de l'eau, on constate que le chlorure non saturé, au lieu de répondre à la teneur en chlore théorique, accuse un déficit de cet élément qui va généralement de 2 à 3 %.

Ces constatations nous avaient amené à penser que notre chlorure serait facilement attaqué par l'eau.

Chlorure pur (Exp. 137, an. IV (**), Cl % 29,27) chauffé (10 c. c.) Exp. 155.

(*) Comparaison intéressante à cet égard entre le chlorure non attaqué par KOH sol. (Exp. 158, Cl % 29,37) et par KOH alc. (Exp. 159, Cl % 27,7).

(**) Cette analyse IV avait été faite après deux rectifications, dont voici la dernière :

95°	. . . .	18 gr.
95-96	. . . .	338
Rés.	. . . .	17

avec l'eau (30 c. c.) pendant trois jours à 150°. Plusieurs tubes semblables ont donné un chlorure qui bouillait rigoureusement à la même température que le produit primitif. Analyse du produit bien rectifié :

Substance	0,3572
AgCl	0,3769
Cl °/o	26,1

Exp. 155bis. Chlorure analysé, Exp. 152, A (Cl °/o 30,1), chauffé (10 c. c.) avec l'eau (30 c. c.) pendant trois jours à 150°. Trois tubes semblables Après lavage et dessiccation par $CaCl^2$, puis KOH :

97°	2 c. c.	
97-98	18	Subst. 0,2497 ; AgCl 0,2758 ; Cl °/o 27,32
Rés.	3	

La fraction principale, soumise à une nouvelle rectification que l'on a eu soin de faire extrêmement lente pour chasser bien les têtes, a donné à l'analyse :

Substance.	0,2571
AgCl	0,2747
Cl °/o	26,4

Conclusion. — On voit par ces expériences que $C^6H^{11}Cl$ est attaqué par l'eau, mais ne l'est que faiblement. La faiblesse remarquable de cette attaque semble pouvoir être attribuée à l'une des raisons suivantes :

Ou bien le chlorure, tel que nous l'avons obtenu, contiendrait une petite quantité d'un isomère hydrolysable ;

Ou bien l'hydrolyse ne serait susceptible de se faire que jusqu'à une limite très rapprochée, l'écart entre celle-ci et l'état de pureté absolu n'étant pas assez grand pour permettre d'arriver pratiquement à une saponification facilement appréciable.

§ 5. — ACTION DE HCl CONC. SUR $C^6H^{11}Cl$.

59 gr. de chlorure pur et analysé ont été chauffés pendant *un jour* à 100° en vase clos avec 200 c. c. HCl conc. EXP. 156.

Le produit lavé et rectifié abandonne seulement un très léger résidu formé de chlorure solide en feuilles arborescentes. Le produit distillé accuse à l'analyse :

Substance	0,3709
AgCl	0,4434
Cl °/o	29,57

HCl n'hydrolyse donc pas sensiblement ce chlorure.

La solution acide séparée par décantation et distillée à la vapeur ne donnait pas sensiblement de pinacoline.

12 gr. $C^6H^{11}Cl$ (Exp. 143, III, Cl °/o 29,85) ont été chauffés *six jours* au bain-marie en tubes scellés avec 30 c. c. HCl conc. EXP. 156bis.

La rectification donne 11 gr. de liquide (Cl °/o 29,6) et 1,5 gr. résidu solide (Cl °/o 44,0).

L'action de HCl sur $C^6H^{11}Cl$ ne se manifeste donc pas autrement que par fixation légère des éléments de cet acide sur le chlorure non saturé.

§ 7. — ACTION DE PCl^5 SUR $C^6H^{11}Cl$.

30 gr. de $C^6H^{11}Cl$ pur et 50 gr. PCl^5 ont été chauffés au bain-marie à reflux pendant deux jours. La quantité de HCl dégagée est insignifiante. On précipite par la glace, on décante et on rectifie : EXP. 157.

– 150°	3 gr.
190 – 195	25
Rés.	négligeable.

Le produit principal a été essoré et le solide a donné à l'analyse le résultat I.

	I.	II.	Calc. pour $C^6H^{11}Cl^3$
Substance	0,3606	0,2755	
AgCl . .	0,8160	0,6240	
Cl °/₀ . .	55,98	56,03	56,3

L'analyse II se rapporte à un autre échantillon obtenu en employant une trop grande quantité de PCl^5 pour chlorer une seconde fois un chlorure incomplètement attaqué; ce trichlorure se forme toujours dans ces conditions.

§ 8. — Action de la potasse sur le chlorure non saturé.

Exp. 158. *Par KOH solide.* — Neuf tubes contenant chacun 20 c. c. de chlorure (*) et 20 gr. de KOH en bâtons ont été chauffés un jour à 150° et cinq heures à 200°; on refroidit les tubes avant de les ouvrir, puis on distille à la vapeur 120 gr. que l'on sèche sur des pastilles de KOH :

-50°	34 gr.
50-90	1
90-95	77
Rés.	5
Rendement . . .	83 °/₀

(*) Soumis à une deuxième action de PCl^5, puis rectifié deux fois après lavages à HCl.

Deuxième rectification P. = 767^{mm} therm. vérifié II :

-97°4	8 gr.	—
97°4 - 97,7	223	Subst. 0,3353; AgCl 0,3976; Cl °/₀ 29,3
Rés.	42	

Nouvelle dist. des 77 gr. (*) :

-97°2	3 gr.		
97°2-97,7	63	Subst.	0,3183 (**)
		AgCl.	0,3779
		Cl °/₀	29,37
Rés.	6		

Par KOH alc. — Dix tubes contenant chacun 20 c. c. de chlorure (Exp. 137, an. IV) et 20 c. c. KOH alc.; un jour et demi à 150° : Exp. 159.

-50° . . .	53 gr.
50-90 . . .	2
90-98 . . .	54
Rés.	4
Rendement . .	75 °/₀

Nouvelle distillation de la fraction 90-98°; P. à 18° = 764mm; thermomètre vérifié II :

-97°2	3 gr.		
97,2-97,7	42	Subst.	0,3687 (**)
		AgCl	0,4134
		Cl °/₀	27,7
Rés.	6		

Nous soumettrons à un examen ultérieur le carbure acétylénique produit dans ces deux dernières expériences; cela nous permettra d'établir que $C^6H^{11}Cl$, de même que le chlorure de Favorski, donne uniquement le carbure acétylénique par KOH.

(*) La distillation a été faite avec une très grande lenteur et arrêtée plusieurs fois pour permettre l'élimination de toutes les têtes.

(**) Voir note, page 133.

§ 9. — Propriétés et conclusions.

Le diméthyl^{33}-chloro^{2}-butène^{1} que nous avons étudié dans ce chapitre est un liquide parfaitement incolore, d'une odeur aromatique *faible* et *agréable;* il n'est pas sensiblement altérable par la conservation lorsqu'il est pur; le produit impur acquiert au contraire l'odeur de chlorures acides.

D'après les données qui précèdent, il nous semble que l'on peut assigner à ce chlorure un point d'ébullition situé entre 97° et 98° sous la pression de 760^{mm}; nous ne chercherons pas à le préciser davantage.

La densité fera l'objet d'un paragraphe spécial dans les notes générales à la suite de ce mémoire.

Dans toutes ses réactions, le chlorure non saturé se comporte comme un dérivé dissymétrique; toutes celles que nous avons étudiées prouvent même qu'il n'est pas susceptible de donner naissance à un composé symétrique. La réaction par le sodium à sec est particulièrement probante; elle sera confirmée par la préparation du pseudobutyl-éthylène.

Ces raisons semblent autoriser à adopter la formule de constitution suivante :

$$(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2.$$

Nous devons cependant à la vérité de dire que, en proposant cette formule, nous sommes influencé par la constitution du chlorure de Favorski :

$$(CH^3)^3 . C . CCl^2 . CH^3.$$

Quel que soit le mécanisme de la production de ces deux composés, qu'ils se forment directement par PCl^5 ou qu'ils soient tous deux le résultat de la scission d'une combinaison plus complexe, il y a quelque raison à adopter pour tous les deux une structure analogue. Cependant cette déduction n'est pas rigoureuse, elle ne permet pas de rejeter pour le composé qui nous occupe une autre formule dissymétrique comme

$$(CH^3)^3 . C . CH = CClH.$$

Rappelons que dans un autre chapitre, nous avons esquissé l'histoire du chlorure retiré de l'huile volatile auquel nous avons précisément attribué cette dernière formule ; nous nous sommes appuyé en cela sur la différence qui existe entre lui et le chlorure $C^6H^{11}Cl$ obtenu directement par PCl^5.

Rappelons aussi que ces deux chlorures diffèrent par leur point d'ébullition, mais que la différence n'est pas assez importante pour permettre de les séparer. Dans ces conditions, il est très possible que tous deux soient des mélanges.

La seule question qui devait nous intéresser était la détermination du type auquel appartient le chlorure ordinaire $C^6H^{11}Cl$ que nous avons étudié dans ce chapitre.

Mais à côté de la détermination de la formule de structure, le chlorure non saturé soulève des problèmes intéressant sa constitution en quelque sorte physique. La difficulté insolite d'arriver à un chlorure contenant la quantité de chlore voulue par la formule est certainement un fait digne de remarque. Elle nous semble pouvoir s'expliquer par une hydrolyse très faible. Celle-ci est mise en évidence par l'action de l'eau, qui diminue la teneur en chlore sans arriver cependant à une transformation profonde du composé (Exp. 155, 155bis). Elle se manifeste aussi dans d'autres cas que nous avons signalés et marque une différence entre le traitement par KOH alc. (Exp. 159) et celui de KOH sec (Exp. 158), entre l'action du sodium à sec (Exp. 142, 151, 152) et suivi de l'action de l'eau (Exp. 140).

Le produit de cette hydrolyse (la pinacoline) restant en solution dans le chlorure, on conçoit que l'action puisse n'être pas très profonde. L'acide chlorhydrique agit différemment : d'abord il n'hydrolyse pas sensiblement le chlorure pour autant toutefois qu'il soit permis de tirer une conclusion d'expériences faites sur des quantités restreintes (Exp. 156) ; puis il dissout les petites quantités de pinacoline qui pourraient se former. Cet acide était donc tout désigné pour purifier notre chlorure non saturé, et pour l'amener à cet état de pureté relatif en tous cas si difficile à atteindre.

CHAPITRE VI.

Le pseudobutyl-éthylène et ses dérivés.

§ 1. — PRÉPARATION.

Le pseudobutyl-éthylène (Éb. 42°) se prépare par l'action du sodium en présence de l'eau sur son dérivé chloré $(CH^3)^3 . C . CCl : CH^2$. Le carbure est entraîné en grande quantité par l'hydrogène qui se dégage, et on ne remédie que partiellement à cette cause d'erreur en refroidissant énergiquement le courant gazeux.

En vue de rendements meilleurs, nous avons essayé de faire agir le sodium sur le mélange d'eau et de chlorure refroidis énergiquement par un mélange de glace et de sel ; mais à cette température le chlorure n'est pas réduit : il y a simple attaque du métal par l'eau.

Au contraire, la réduction est notable à chaud et elle paraît d'autant plus complète que la réaction est plus énergique (*). Dans ces conditions, il faut prendre des précautions sérieuses pour se servir d'un appareil à reflux refroidissant très énergi-

(*) Il y a peut-être quelques restrictions à faire au sujet de l'influence de la température sur les rendements. Quelques opérations ayant été faites avec le chlorure isomérique retiré de l'huile volatile, il se peut que nous ayons attribué à la température une influence qu'avait seule la composition de certains échantillons mis en œuvre.

quement; on conçoit, en effet, que si, dans la réaction, la couche surnageante venait à distiller complètement, le sodium se trouvant immédiatement au contact avec l'eau déterminerait une explosion.

Nous croyons prudent également de mettre l'opération à l'abri des rayons solaires directs; les deux seules explosions que nous ayons eues au cours des multiples expériences qui ont été exécutées dans notre laboratoire se sont produites dans ces circonstances.

L'appareil se compose d'un récipient en verre ayant la forme d'une cloche renversée d'environ 60 centimètres de haut et 20 centimètres de diamètre intérieur. La partie inférieure est munie de deux tubulures, l'une centrale pour donner passage au tube réfrigérant, l'autre latérale pour permettre l'évacuation de l'eau provenant de la fusion de la glace.

Le récipient en verre est maintenu sur un trépied fixe et très solide qui soutient une glace armée d'une toile métallique pour protéger l'opérateur; le support est placé sur le sol.

Au centre du récipient de verre se trouve un réfrigérant formé d'un tube en cuivre central sur lequel sont soudés trois tubes latéraux en vue de multiplier la surface réfrigérante. La partie supérieure du tube, terminée par un T, conduit à un tube en U refroidi énergiquement, tandis que l'ouverture verticale sert à l'introduction du sodium.

La cloche est remplie d'un mélange de glace pilée et de sel; le ballon contenant le chlorure et l'eau plonge dans un bain d'eau tiède.

On maintient la réaction aussi énergique que possible par l'introduction du sodium, et on a soin de recohober à temps le produit qui pourrait se condenser dans le tube en U.

La proportion de sodium à employer est six parties pour dix de chlorure.

Dans le tableau qui suit, les chlorures réduits par le sodium sont des origines suivantes :

Série I, chlorure pur de (Exp. 130 et 131) Cl % moyen 29,1. Exp. 160.

Série II, chlorure retiré par distillation (220 gr.) des résidus distillant sous 98° de série I.

Série III, chlorure retiré par distillation (90 gr.) des résidus distillant sous 98° de série I. On a ajouté 15 gr. non utilisés des 220 grammes.

Série I.	N°	Poids mis en œuvre.	Rendement brut.	Distillé sous 60°	Distillé 60-90°	Distillé Résidu
	1	50	36	11	2	21
	2	»	45	8	2	31
	3	»	38	10	4	22
	4	»	37	7	7	22
	5	»	37	3	1	32
	6	»	48	13	1	32
	7	»	39	5	2	31
	8	72	37	5	0	30
Série II.	9	100	?	25	0	45
	10	»	?	24	2	45
Série III.	11	105	?	25	2	43

Ce dernier résidu donne à la rectification :

-97°	2 gr.	
97° -98,5	33	Cl °/o 25,34
98,8-99,0	6	
Rés.	2	

La distillation des chlorures non attaqués dans les séries I et II a donné chaque fois un résidu ; on les a réunis à celui de cette dernière rectification. Total 7 gr. ; le thermomètre monte jusque vers 115°. Odeur d'alcool pinacolique.

Le carbure obtenu (133 gr.) donne :

- 45°	105 gr.
45 - 90	0
Rés.	20

Les expériences qui suivent (Exp. 161 à 168) renseignent l'action du sodium sur un même chlorure jusqu'à épuisement. Nous diviserons ce traitement en deux parties : la première utilisera des chlorures purs préparés et décrits antérieurement, nous y rattacherons les rectifications du carbure obtenu et des résidus non attaqués ; la seconde partie décrira la mise en réaction avec le sodium de ces derniers résidus.

Première partie : 1° Attaque par le sodium : Exp. 161.

Série I. — Origine du chlorure : (Exp. 134). Dist. V, 220 gr. (Cl °/o 29,53) + 282 gr. Exp. 136. Dist. III*d* (Cl °/o 29.13).

Série II. — Origine du chlorure : (Exp. 135). Dist. III*b* (Cl °/o 29.46).

	N°	Poids mis en œuvre.	Rendement produit brut.	Distillée - 60°	Résidu.
Série I.	1	100	68	20	45
	2	100	73	23	45
	3	»	70	22	47
	4	»	67	25	45
	5	80	52	20	30
Série II.	6	100	69	21	43
	7	»	73	24	48
	8	»	71	28	44
	9	80	54	11	42
	10	? (*)	—	6	15

(*) Restant d'une préparation perdue.

Exp. 162. 2° Rectification du carbure bouillant sous 60° :

	I.	II.
Origine . . .	Série I. Exp 161.	Série II. Exp. 161.
a) -40° . .	5	—
b) 40-45 . .	77	80
c) 45-90 . .	3	0
d) Rés. . .	9	4

3° Rectification des résidus (thermomètre vérifié II) :

<table>
<tr><td>Séries</td><td colspan="3">I.</td><td colspan="2">II.</td></tr>
<tr><td>Rectification .</td><td>A.</td><td>B.</td><td>C.</td><td>A.</td><td>B.</td></tr>
<tr><td>Origine . . .</td><td>Exp. 161 I</td><td>Ak.</td><td>Bf.</td><td>Exp. 161 II</td><td>g.</td></tr>
<tr><td>Poids . . .</td><td>212</td><td>186</td><td>171</td><td>189</td><td>166</td></tr>
<tr><td>P à 18° . . .</td><td>772</td><td>760,5</td><td>760,5</td><td>751</td><td>751</td></tr>
<tr><td>a) 96.0 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>b) 96.6 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>c) 96.7 . .</td><td>|</td><td>9 gr.</td><td>3 gr.</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>d) 96.8 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>8 gr.</td><td>5 gr.</td></tr>
<tr><td>e) 97.2 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>141 { Exp. 169. An. II.</td></tr>
<tr><td>f) 97.0 . .</td><td>|</td><td>171</td><td>147 { Exp. 169. An. I.</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>g) 97.4 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>166</td><td>|</td></tr>
<tr><td>h) 97.8 . .</td><td>15 gr.</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>i) 98.0 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>j) 98.6 . .</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>k) 99.0 . .</td><td>186</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td><td>|</td></tr>
<tr><td>l) Rés. .</td><td>9 (odeur d'alcool).</td><td>4</td><td>19</td><td>11 (odeur d'alcool).</td><td>19</td></tr>
</table>

Deuxième partie : 1° Attaque par le sodium : **Exp. 164.**

Séries	I.	II.	III.
Poids mis en œuvre	288	154	80
Origine	Exp. 163, sér. I, *Cf.* et sér. II, *Be.*	Rés. de Exp. 164, sér. I.	Têtes et queues de toutes les rect (Exp. 163), sauf les produits à odeur d'alcool.
Rendement brut .	210 gr.	114 gr.	56 gr.
Dist. -60° . . .	54 gr.	34 gr.	22 gr.
Dist. Rés. . . .	154	80	29

2° Rectification des résidus : **Exp. 165.**

Dist.	I.	II.
Poids	80	29
Origine . . .	Exp. 164, série II, rés.	Exp. 164, sér. III, rés.
a) 96°8	3 gr.	|
b) 97,2	64	|
c) 98,0	|	|
d) 98,6	8 an. III (Exp. 169).	|
e) 99,0 . . .	|	25 gr.
f) Rés.	5 odeur d'alcool.	4

3° Rectification du carbure - 60° (Exp. 164) : **Exp. 166.**

a)	-45° . . .	96 gr.
b)	45-90 . . .	1
c)	Rés. . . .	12

Troisième partie : 1° Attaque par le sodium : **Exp. 167.**

Série.	I.	II.
Poids mis en œuvre.	109	55
Origine	Exp. 165 [I (*b*+*d*), II*e*] et Exp. 166*c*.	Exp. 167, I*d* et Exp. 165, I*a*.
Dist. *a*) 60°	21 gr.	15 gr.
Dist. *b*) 60-96	|	3
Dist. *c*) 96-98	|	22
Dist. *d*) Rés.	55	4

Jusqu'ici, dans cette dernière suite d'essais (Exp. 161 à 167), les chlorures non attaqués ne se sont pas montrés sensiblement différents du produit primitif. L'identité n'est cependant pas absolue. En effet, la distillation de certains résidus prouve, comme nous allons le voir, qu'ils contiennent une petite quantité de produit non chloré, probablement d'alcool pinacolique.

Exp. 168. Origine de ces résidus : Exp. 167 (II*d*), Exp. 163 (II A*l* et I A*l*). Total 24 gr. Rectification :

- 98°	. . . . .	16 gr.	an. IV (Exp. 169)
98	. . . .	4	» V »
98 - 102	. . . .	1	» VI »
Rés. (bouillie).			

Exp. 169.

Analyses.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Substance.	0,4620	0,4620	0,3048	0,3734	0,3618	0,3852
AgCl . .	0,5351	0,5446	0,3515	0,3935	0,3464	0,3060
Cl °/o . .	28,6	29,16	28,5	24	23,6	19,7

Conclusion. — Ces Exp. 160 à 168 nous semblent prouver d'une manière très nette que la réduction du chlorure non saturé par le sodium en présence de l'eau, donne exclusivement naissance à un produit bouillant sous 45°. La formation d'une *petite* quantité de produit non chloré indiquée par Exp. 169, IV, V, VI, peut être attribuée à la présence dans le chlorure primitif de traces de pinacoline. Elle est peut-être due à une hydrolyse en tous cas très faible.

Les rendements en pseudobutyl-éthylène sont, il est vrai, insuffisants, mais les pertes subies nous paraissent pouvoir être mises sans scrupule sur le compte de la volatilité du carbure entraîné par le courant gazeux ; nous retrouverons des pertes du même genre dans la préparation de l'alcool pinacolique.

§ 2. — Purification et propriétés.

Dès l'origine, nous avons été frappé de la fixité du point d'ébullition du pseudobutyl-éthylène. Nous pourrions, pour prouver ce fait, citer toutes nos expériences depuis la première ; en effet, les conditions de l'opération, ainsi que la pureté du chlorure, paraissent sans aucune influence sur l'ébullition du carbure obtenu.

Les distillations suivantes ont été faites avec le thermomètre vérifié I.

Dist.		I.	II (*).		III.			Exp. 170.
Poids . .		153	—		23 gr.			
Origine .		Exp. 162 I*b* et II*b*.	Exp. 164 (I, II, III, -60°).		Exp. 170 II*c*.			
		—	Exp. 170 I*c*.		Exp. 162 I (*a* + *c*).			
					Exp. 167 II*b*.			
Pts . . .		747mm			40-44°	10 gr.		
a)	-40°2	0			44-65	pas pesable	environ 1 gr,	
b)	40,2-41,0	145 gr.	40-42°	96 gr.	65-90	pas pesable	rien à 65-80°.	
c)	Rés.	—	Rés.	12	Rés.	12		

Une autre série de préparations plus anciennes avait donné 290 gr. de produit distillé sous 60° ; celui-ci s'est comporté comme suit à la rectification avec un simple thermomètre d'Anschütz : Exp 171.

41°3 - 42°6 . . .	275 gr.
Rés. . . .	8
Perte . . .	7

(*) Ce résultat est déjà noté Exp. 166.

Le pseudobutyl-éthylène tel que nous venons de l'obtenir, malgré la fixité remarquable de son point d'ébullition, n'est pas rigoureusement pur. Il contient vraisemblablement une petite quantité de carbure acétylénique, car il donne la réaction
Exp. 172. avec la solution alcoolique de nitrate d'argent (0,40 de carbure ont donné 0,10 de précipité argentique lavé à l'alcool). Nous discuterons ultérieurement d'autres points relatifs à la pureté du pseudobutyl-éthylène. Nous traiterons de sa densité dans les notes générales, à la fin du mémoire.

Exp. 173. *Action de KOH alc.* — 10 c. c. de pseudobutyl-éthylène ont été chauffés pendant deux jours à 180° avec 20 c. c. de KOH alc.

La distillation à la vapeur a donné 5 gr. bouillant sans résidu entre 40-44°.

Exp. 174. *Action du brome.* — 44 gr. de carbure ont fixé 84 gr. de brome, le produit de la réaction est incolore; il commence à distiller vers 170-180°, de là le thermomètre monte rapidement à 200-205° et se maintient à cette température pendant toute la distillation.

Trois tubes contenant chacun 22 c. c. de ce bromure et 20 gr. KOH en bâtons, sont chauffés pendant un jour à 200°. Les deux tubes qui ont résisté ont donné 20 gr. de produit :

-40°	11 gr.
40-50	2

de là le thermomètre monte à 105° sans que rien ne distille vers 70°, puis à 120-125°.

Le produit -40° donne la réaction des carbures acétyléniques.

Action de PCl^5. — Ce réactif agit sur le pseudobutyl-éthylène comme il le fait sur le tétraméthyl-éthylène et le carbure de Couturier, mais moins énergiquement. Étant donnée la grande volatilité du carbure et sa résistance relative à l'action, l'opération n'est pas exécutable avantageusement sous la pression ordinaire.

57 gr. de carbure ont été chauffés au bain-marie pendant deux jours avec 150 gr. PCl^5. A l'ouverture du matras bien refroidi, il se dégage HCl. Le produit, précipité et lavé, distille comme suit : Exp. 175.

- 50°	. . . . . .	16 gr.	
50 - 90	. . . . . .	1 c. c.	
90 - 110	. . . . .	3 gr.	
110 - 160	. . . . .	2	
165 - 170 (fumées)	. .	34	Subst. 0,4532; AgCl 0,8634; Cl % 47,12
Rés.	. . . . . .	11	

Le produit bouillant sous 50° est-il du carbure non attaqué? 35 gr. de liquide semblable ont été complètement absorbés par HBr conc. et ont distillé *complètement* vers 130°. Mais nous savons par des expériences antérieures, notamment Exp. 154, que les carbures C^6H^{10} ne donnent pas toujours aisément $C^6H^{12}Br^2$.

Les quatre dernières fractions de la distillation précédente ont été chauffées ensemble pendant deux heures au bain-marie avec 100 gr. KOH alc. On précipite par l'eau et on distille à la vapeur, ce qui donne à la fin un peu de cristaux; le liquide séparé est rectifié : Exp. 176.

- 95°	. . . .	3 c. c	
95 - 110	. .	14 gr.	Subst 0,2885; AgCl 0,3339; Cl % 28.6
110 - 145	. . . . . .	5	
145 - 155	. . . . . .	1	(odeur d'orange) (*)
Rés.	. . . . . .	10	

(*) Ce caractère semblerait indiquer ici également l'isomérisation partielle en dérivé symétrique.

Action de HI. — On a saturé par un courant de gaz iodhydrique 70 gr. de carbure pur très soigneusement refroidi dans un mélange de glace et de sel.

Brut 120 gr. donnant par distillation directe au bain-marie sous pression ordinaire 16 gr. de liquide. Le résidu, plus lourd que l'eau, est chauffé avec elle au bain-marie pendant une heure; on distille à la vapeur 49 gr., puis on rectifie :

-68°	3 gr.
68-75	14
Rés.	30

Cette fraction 68-75° peut être considérée comme du tétraméthyl-éthylène ou du carbure de Couturier; chauffée avec 20 c. c. HCl conc. pendant un jour au bain-marie :

-105°	3 gr.	Subst	0,3207
105-111	9	AgCl	0,3596
Rés.	2	Cl %	27.73

Quant au résidu, réuni à celui de la distillation à la vapeur, on l'a alcalinisé et distillé de nouveau à la vapeur. Brut 35 gr. donnant de 148-151° 22 gr. d'un produit iodé.

Dans cette action de HI, il semble donc se former deux produits iodés : l'un qui donne du tétraméthyl-éthylène par simple action de l'eau à chaud, l'autre qui n'est attaqué que par les alcalis, et dont le carbure dérivé n'a pas été déterminé. Il est possible que l'un soit l'iodure symétrique et l'autre l'iodure dissymétrique.

§ 3. — Addition a l'acide bromhydrique au pseudobutyl-éthylène.

L'acide bromhydrique gazeux est sans aucune action sur le carbure sous la pression et à la température ordinaires.

Pour obtenir le bromure d'addition il est nécessaire d'opérer en vase clos, et de chauffer pendant plusieurs jours à 100° avec des solutions très concentrées d'acide.

Opérations.		I.	II.	III.	Exp. 178.
Carbure		96 gr.	88 gr.	47 gr.	
Origine				Exp. 178*b*I et II.	
HBr		350 gr.	350 gr.	200 gr.	
Brut		156 gr.	147 gr.	55 gr.	
Dist.	*a*) - 50°	|	|	6 gr.	
	b) 60	26 gr.	21 gr.	|	
	c) 80	|		2	
	d) Rés.	118	111	45	

7 gr. Exp. 178III*a* + *c* + 20 c. c. HBr pendant trois jours. Exp. 179.

- 45°	3 gr.
45 - 90	1/2
Rés.	6

On voit que le pseudobutyl-éthylène n'est pas absorbable par HBr d'une manière absolument complète.

Les résidus des saturations précédentes, séchés à $CaCl^2$, pèsent 270 gr. Exp. 180.

- 100°	7 gr.
- 131	240
Rés.	17

Cette distillation s'est faite avec dégagement de HBr, probablement à cause de l'humidité du produit. En répétant la distillation sans s'assurer de la siccité parfaite du liquide, on

en a perdu encore une forte proportion. Finalement, en desséchant 189 gr. par P^2O^5 :

Exp. 181.

-130°	12 gr.	Subst.	0,5410	
130-134	127	AgCl	0,6070	
Rés.	10	Br %	47,74	Calc. 49.1

Cette distillation se fait sans aucun dégagement gazeux.

Le dégagement gazeux constaté dans Exp. 180 peut être évité très simplement par dessiccation *prolongée* avec du chlorure de calcium *fondu et granulé*. Dans ces conditions, la distillation se fait sans aucune perte.

Exp. 182. 111 gr. de résidu brut ont été séchés par $CaCl^2$ fondu, puis par des pastilles de KOH.

-130°	7 gr.
130-136 (sans fumer) . .	89 gr.
Rés.	7

Exp. 183.

Opérations.	I.	II.	III.
Carbure	123	53 + 53	57
Origine	Pur.	I*a* + pur.	II*a*.
HBr	440	440	
Durée de chauffe .	3 jours.	2 jours.	
Brut	169 gr.	—	90 gr.
Dist. *a*) -60	56 gr.	57 gr.	8 gr.
Dist. *b*) 60-100	1	3	5
Dist. *c*) Rés.	111	75	77

On voit donc que les quantités de produit non absorbées par HBr sont très petites si elles ne sont pas négligeables.

On peut constater par les distillations du bromure qui précèdent que celui-ci passe sans résidu appréciable.

Pour mettre ce fait mieux en lumière, nous avons soumis à la distillation tous les résidus réunis de plusieurs distillations qui avaient fourni un total de 415 gr. de bromure distillant de 130-137°.

Total 35 gr. **Exp. 184.**

- 45°	3 gr.
45-110	4 c. c.
110-130	0
130-135	20 gr.
Rés.	6

Le bromure que nous avons obtenu, qu'il soit une espèce définie ou un mélange, est un liquide incolore bouillant sans décomposition ni dégagement de HBr; son odeur aromatique n'est pas très spéciale; il ne se congèle pas dans un mélange de glace et de sel. Nous étudierons ses réactions dans la troisième partie de ce mémoire au chapitre VII, mais il importe de faire ici quelques remarques ayant trait surtout au carbure.

Notre but n'a pas été, momentanément du moins, de préparer à l'état pur le bromure $(CH^3)^3 . C . CHBr . CH^3$, qui, d'après ce qui est généralement admis, semble devoir être le seul produit de l'action de HBr sur $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$. La discussion de ce point est liée trop intimement aux conclusions générales de notre travail pour qu'il nous soit possible de la traiter ici.

Disons dès maintenant qu'il *se comporte comme* un mélange de bromures secondaire et tertiaire.

Le fait que le pseudobutyl-éthylène donne la réaction des carbures acétyléniques nous met sur la trace d'une autre impureté très probable. Exp. 154 a montré que C^6H^{10}, du moins lorsqu'il est mélangé de C^6H^{12}, ne se combine que très imparfaitement à l'acide bromhydrique en vue de donner le bibromure. Il est donc très probable que le produit dont nous nous sommes occupé dans ce paragraphe contient une certaine proportion de $C^6H^{11}Br$. Le dosage du carbure acétylénique (Exp. 172) n'a pas utilisé une méthode assez générale pour permettre une déduction au sujet de la teneur du bromure d'addition en la nouvelle impureté $C^6H^{11}Br$ (*).

(*) J'entreprends actuellement (octobre 1904) de nouvelles recherches en vue de préparer à l'état de pureté le bromure de l'alcool pinacolique secondaire.

§ 4. — Addition de l'acide chlorhydrique.

Le carbure, chauffé pendant deux ou trois jours avec un grand excès de l'acide le plus concentré que fournisse le commerce, n'absorbe pour ainsi dire que des traces d'halogène; à la suite de plusieurs accidents avec des matras scellés contenant un acide sursaturé, nous nous sommes décidé à abandonner complètement ce genre de solution, et à prolonger simplement le temps de chauffe, en employant l'acide concentré du commerce.

Exp. 185. Neuf tubes contenant chacun 5 gr. de carbure rectifié deux fois (9,5 c. c.) et 40 c. c. HCl conc., et un tube contenant 3,5 c. c. de carbure en plus, ont été chauffés au bain-marie pendant quatorze journées.

Deux tubes de 9,5 c. c. ayant sauté, on a recueilli, après décantation, lavage et dessiccation, 48 gr. Distillation :

- 65°	20 gr.
45 - 90	2
108 - 112	22
Rés.	négligeable.

La distillation vers 108° se fait avec un dégagement important d'acide; on redistille après dessiccation très soignée; le dégagement acide persiste, aussi le produit donne-t-il Cl °/o 25.1.

Exp. 186. Sept tubes contenant 5 gr. de pseudobutyl-éthylène et 40 c.c. HCl conc. ont été chauffés à 100-105° au bain d'huile, pendant quinze jours et quinze nuits. On décante le produit froid, on le lave et on sèche à $CaCl^2$. Quelques gouttes seulement passent sous 110°; on arrête à 111°. Le résidu pèse 5 gr.

Le produit est redistillé après séjour sur KOH past. (thermomètre vérifié II; P. à 15° = 759^{mm}) :

Poids mis en œuvre . . .	45 gr.		
- 110°6	3 c. c.		
110,6 - 111,6	38 gr.	Subst. AgCl Cl °/₀	0,3622 0,4156 28.38
111,6 - 111,8	3		
Rés.	3		

Cette distillation se fait sans fumées; le produit a à peine une odeur piquante; celle-ci augmente sensiblement après quelques jours. On introduit dans le flacon des pastilles de potasse et, six jours après, on distille à nouveau (thermomètre vérifié II; P. à 15° = 746^{mm}), en poursuivant avec soin et très lentement le prélèvement des têtes : Exp. 187.

-110°6 . . .	5 gr.			
110,6-111,4 . . .	25	Cong. - 10°6	Subst. AgCl Cl °/₀	0,3403 0,3897 28.33
Rés. . . .	4			

Huit tubes contenant chacun 10 c. c. de carbure rectifié et 30 c. c. HCl conc. ont été chauffés pendant quinze jours et quinze nuits comme dans Exp. 186. Exp. 188.

Deux séries semblables ont donné les produits bruts indiqués ci-dessous que l'on a eu soin, après lavage, de dessécher pendant une quinzaine de jours avec du chlorure de calcium fondu et grenu.

Séries.	I.		II.	
Poids	60 gr.		—	
a) -110° . . .	0		1,5 c. c.	
b) 110 -111,8 . . .	4 gr.		1	
c) 111,8-112,6 . . .	44	Cong. -12° An. I. Exp. 191.	54 gr.	aucune fumée ni odeur piquante.
d) Rés. . . .	5		5	

Exp. 189. Nouvelle rectification après séjour sur KOH past. (thermomètre vérifié II).

Série.	I.			II.		
Poids . . .	44 gr.			54 gr.		
Origine . .	Exp. 188. Ic			Exp. 188, IIc		
P	767			767 (?)		
a)	-111°4	10		-111°6	4	
b)	111,4-111,8	27	Cong. -10°8 An. II. Exp. 191	111,6-112,6	40	Cong. -14°4 An. III. Exp. 191
c)	Rés.	6		Rés.	6	

La rectification Exp. 189 I a été prolongée pour éliminer soigneusement les têtes. On a recommencé dans cette même direction la distillation de la fraction *b* (Exp. 189 II) (mêmes conditions et instruments).

Exp. 190.

a) -111°6	. .	6 gr.	
b) 111,6-112,2	. .	23	Cong. - 8°6. An. IV. Exp. 191.
c) Rés.	. .	5	

Exp. 191. Analyse des échantillons des Exp. 188 à 190.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Substance . . .	0,3259	0,2757	0,2751	0.2621	0,3676
AgCl	0,3773	0,3177	0,3187	0,3008	0,4215
Cl °/₀	28.6	28.5	28	28.3	28.3

$C^6H^{13}Cl$ exige Cl °/₀ 29,46.

Exp. 192. Les portions *b*, Exp. 189 I et Exp. 190, ont été réunies et séchées par KOH past. Rectification (P. = 765; thermomètre vérifié II) :

-111°5	. .	2 gr.	
111,5-112,1	. .	37	Cong. - 10°4
Rés.	. .	10	

Exp. 193. On a réuni toutes les têtes et queues des rectifications

Exp. 188 à 193; on en avait prélevé pour différentes expériences 26 gr. de produit pur (cong. - 14°). Le restant a été rectifié dans les mêmes conditions et avec les mêmes instruments que Exp. 192.

-110°	$^1/_2$ c. c.
110-112,2	30 gr.
Rés.	5

Conclusion. — L'acide chlorhydrique paraît absorber complètement le pseudobutyl-éthylène, mais nous ne devons pas oublier que les expériences sur ce point ont été faites sur de petites quantités; les essais avec HBr méritent à cet égard plus de confiance.

Exp. 185 conduit à certaines observations curieuses; le chlorure fume par la distillation, malgré une dessiccation très soignée. Nous verrons ultérieurement (troisième partie, chapitre VIII, § 2) que le chlorure préparé dans Exp. 186 et suivantes est :

$$(CH^3)^2 . CCl . CH (CH^3)^2.$$

Avons-nous affaire dans Exp. 185 au produit dissymétrique $(CH^3)^3 . C . CHCl . CH^3$, produit normal de la fixation de HCl? Remarquons cependant que nous avons essayé sans succès de préparer de même, par une longue chauffe, le bromure symétrique par addition de HBr au pseudobutyl-éthylène. (Exp. 318, II.)

Quoi qu'il en soit, il est intéressant de constater en passant l'action curieuse que la chaleur exercerait certainement sur $(CH^3)^3 . C . CHCl . CH^3$. Le carbure éthylénique correspondant ne fixant pas du tout HCl sous la pression ordinaire, on assisterait à la décomposition très profonde du chlorure secondaire, alors que le chlorure tertiaire $(CH^3)^2 . CCl . CH(CH^3)^2$ bout sans décomposition. Cela prouve que si la différence entre les alcools secondaires et tertiaires dépend de raisons de structure carbonée, elle tient aussi à d'autres raisons qu'il paraît impossible de généraliser dans l'état actuel de la science.

§ 5. — Conclusions.

Les difficultés que nous avons rencontrées dans la préparation du chlorure non saturé pur ont trouvé leur répercussion dans l'étude de la préparation du pseudobutyl-éthylène. Que celui-ci, tel que nous l'avons décrit, soit le seul hydrocarbure formé par l'action du sodium, cela nous paraît démontré par nos expériences, malgré l'insuffisance de nos rendements; mais ce qui est plus difficile à décider, c'est la question de savoir si la petite quantité d'alcool qui semble se former en même temps est le produit normal de la réaction, ou bien si sa présence devrait être attribuée à un peu de pinacoline contenue dans le chlorure mis en œuvre. Celui-ci n'était pas assez pur pour permettre une conclusion à cet égard.

Le pseudobutyl-éthylène tel que nous l'avons obtenu n'est pas absolument pur. Il contient vraisemblablement une *petite* quantité de carbure saturé (Exp. 179), question fort délicate à résoudre, comme on a pu le voir. Il contient aussi du carbure acétylénique. Il est vrai que ce dernier ne donne pas de composé bihalogéné avec HBr et HCl, mais l'expérience nous a montré qu'un mélange contenant certainement des quantités notables de C^6H^{10} donne difficilement la combinaison bibromée avec HBr; d'autre part, nous avons appris que $C^6H^{11}Cl$ fixe très difficilement HCl. Il ne nous a pas été possible de déterminer approximativement la quantité de C^6H^{10} contenue dans le pseudobutyl-éthylène; celle-ci est vraisemblablement faible.

Quoi qu'il en soit, sa production dans le cas qui nous occupe, quelque peu importante qu'elle soit, est un fait bien digne de remarque. Le sodium en présence de l'eau produisant un carbure acétylénique, cela dérange un peu les idées que nous nous faisons de l'instabilité de ces corps. Mais qu'il se forme en même temps un carbure saturé, cela montre bien, il me semble, que les idées de valence et de saturation sont incapables de nous éclairer d'une manière certaine et complète sur les propriétés des corps.

CHAPITRE VII.

Examen du carbure acétylénique de Favorski.

Une série d'expériences précédentes montrent que, dans les conditions normales, la potasse sèche ou alcoolique agissant soit sur le chlorure de Favorski (Exp. 20 à 23, 26), soit sur le chlorure non saturé que nous avons décrit (Exp. 158, 159), donne un produit bouillant sous 60° et qu'il ne se trouve dans les produits de la rectification aucun liquide passant entre 60° et le point d'ébullition du chlorure non saturé (98°).

Il nous reste à prouver que la fraction distillant sous 60° renferme exclusivement le carbure acétylénique isolé par Favorski.

Comme nous l'avons dit antérieurement, nous nous attendions à trouver à côté de lui le tétraméthyl-éthylène; nous avons donné les conditions à remplir pour éviter la présence de ce dernier carbure. (Voir chapitre I, § 3.)

A ce point de vue, la comparaison entre l'action de $(CH^3)^3.C.CCl^2\,CH^3$ et de $(CH^3)^3.C.CCl:CH^2$ sur KOH est intéressante par elle-même. En effet, d'après toutes les isomérisations que nous connaissons dans cette série, il est facile d'imaginer que le chlorure de Favorski puisse se transformer en le chlorure de tétraméthyl-éthylène :

$$(CH^3)^3.C.CCl^2.CH^3 \rightarrow (CH^3)^2\,CCl.CCl\,(CH^3)^2$$

On sait que ce dernier donnerait par KOH du tétraméthyl-éthylène.

De la même manière, on aurait avec le chlorure non saturé :

$$(CH^3)^3.C.CCl = CH^2 \rightarrow (CH^3)^2.CCl.C \leqslant {CH^2 \atop CH^3}$$

et il ne semble pas probable qu'on puisse arriver par cette voie au même carbure qu'avec le chlorure de Favorski.

Or l'expérience nous montre l'identité des deux produits, que nous opérions sur le chlorure saturé ou sur le chlorure non saturé, et il semble que nous ne devions pas tant rechercher le tétraméthyl-éthylène que d'autres carbures à point d'ébullition plus bas, notamment le bipropényle.

Dosage par le nitrate d'argent en solution alcoolique. — M. Behal, qui a proposé ce réactif pour caractériser les carbures acétyléniques, reconnaît qu'il ne donne pas toujours des résultats constants pour le dosage.

Exp. 194. I. 0,3656 gr. de carbure pur ont donné :
1,01 gr. combinaison argentique . . 276 °/o.
II. 0,4715 gr. de carbure mélangé (*) ont donné :
1,54 gr. combinaison argentique . . . 320 °/o.
III. 0,4059 gr. de carbure régénéré (**) ont donné :
1.35 gr. combinaison argentique . . . 330 °/o.

Cet essai ne semble donc pas applicable à notre carbure.

Exp. 195. *Essai par le chlorure cuivreux.* — La solution cuivreuse est préparée en dissolvant dans l'ammoniaque diluée 400 gr. de chlorure brut; une centaine de grammes du sel sont restés non dissous; la solution mesurait 1600 c. c. On la refroidit dans un mélange de glace et de sel et l'on y introduit peu à peu

---

Exp. 196. (*) Le carbure essayé ici provenait d'expériences diverses faites dans des conditions défavorables avec les deux chlorures mentionnés; la rectification avait donné :

-50°	70 gr.
50-60	21
60-68	5
68-75	37
Rés.	57

La fraction -50°, soumise à une seconde rectification, passe complètement à 38-39°. C'est le produit qui a servi à l'essai II ainsi qu'à Exp. 195.

(**) Après précipitation par le chlorure cuivreux.

78 gr. de carbure rectifié. (18 gr. de Exp. 20 et 60 gr. de Exp. 196 [note]).

Après une heure, on filtre le précipité diversement coloré, on l'essore et on le lave légèrement.

En le décomposant par HCl dil. bouillant, on recueille 10 gr. de carbure (Exp. 194 III). La solution ammoniacale a donné, à la vapeur, 17 gr. distillant exactement à 38-39°.

Rectification. — Devant l'insuccès plus ou moins grand des essais antérieurs, nous nous sommes borné à rectifier soigneusement le produit considéré comme carbure acétylénique. On avait réuni une série de fractions identiques provenant toutes de l'action de KOH, dans les meilleures conditions, sur le chlorure de Favorski et sur le chlorure non saturé.

142 gr. (P. à 20° = 760mm5. Thermomètre vérifié I). Exp. 197.

37°4 - 38°4	106 gr.
38,4 - 39,2	27
Rés.	6

Le résidu de cette dernière distillation a été ensuite distillé : Exp. 198.

- 55°	2 c. c.
55 - 80	1/2 c. c.
Rés.	4 gr.

En confrontant cet essai avec la rectification mentionnée Exp. 196 (note), on est autorisé à conclure que la fraction considérée comme carbure acétylénique ne contient pas de tétraméthyl-éthylène. La même déduction est légitime à l'égard du bipropényle, dans le cas au moins où le point d'ébullition de ce carbure ne serait pas très éloigné de celui qui lui a été assigné par M. Couturier.

Dans ces conditions, nous croyons que la pureté du carbure acétylénique de Favorski n'est pas loin de se trouver rigoureusement démontrée.

En vue d'arriver à cette démonstration, nous avons fait quelques essais qu'il nous reste à mentionner.

On sait que le chlorure non saturé $(CH^3)^3 . C . CCl = CH^2$ s'additionne très péniblement l'acide chlorhydrique; dans Exp. 156bis, il a fallu le chauffer six jours avec ce réactif pour obtenir une légère fraction de chlorure de Favorski. Nous avions pensé d'après cela pouvoir transformer aisément, et presque complètement, $(CH^3)^3.C.C \equiv CH$ en $(CH^3)^3.C.CCl = CH^2$; c'eût été une excellente méthode pour l'étude du carbure acétylénique.

Exp. 199. 50 gr. de ce carbure pur (Exp. 197) ont été chauffés avec 300 c. c. HCl conc. pendant deux jours au bain-marie en matras scellé. Le produit, décanté et lavé, a donné à la rectification :

- 45°	30 gr.
45 - 90	2 à 3 gouttes.
90 - 110	9 gr. ; ne distille pas à 92-93°
Rés.	semi-solide.

L'addition de HCl au carbure acétylénique est donc difficile; elle donne naissance simultanément au monochlorure et au bichlorure. Ce moyen de contrôler la pureté de ce carbure n'est donc pas applicable.

Conclusion. — Le carbure de Favorski ne contient pas de tétraméthyl-éthylène ; il ne peut contenir de bipropényle que si le point d'ébullition de ce dernier est situé notablement plus bas que celui fixé par Couturier, et il ne semble pas possible, en tous cas, que la confusion se produise entre les deux carbures C^6H^{10} : d'une part le carbure régénéré (Exp. 194 III) paraît bien identique au carbure brut (Exp. 194 II), à moins que le bipropényle ne donne une combinaison argentique semblable à celle du pseudobutyl-acétylène ; d'autre part, il ne semble guère possible d'assimiler au bipropényle la petite portion non fixée par CuCl dans Exp. 195.

TROISIÈME PARTIE

L'alcool pinacolique, ses dérivés et ses isomères.

CHAPITRE PREMIER

L'alcool pinacolique.

La réduction de la pinacoline pure $C^6H^{12}O$ par le sodium dans les conditions qui ont été indiquées par Friedel donne :

1° L'alcool pinacolique $C^6H^{14}O$;

2° Le produit polymérique qui avait été appelé par Friedel pinacone de la pinacoline $C^{12}H^{26}O^2$.

Celui-ci, étudié par Couturier, a été reconnu se scinder en pinacoline et tétraméthyl-éthylène. Nous nous contenterons de cette donnée, qui ne nous indique d'ailleurs rien d'intéressant sur la constitution de la pinacoline, et nous nous occuperons uniquement de l'alcool pinacolique.

Deux conditions sont nécessaires pour l'étude précise de cette préparation :

1° L'emploi d'une pinacoline pure et soigneusement rectifiée. Faute de purification suffisante, il est impossible de faire atteindre à l'alcool son point de congélation normal, et cela quel que soient le nombre des rectifications et la suite des hydrogénations que l'on fasse subir au produit. Nous pouvons expliquer ce fait dans une certaine mesure par une observation que nous avons faite au cours de nos recherches anciennes. Ayant soumis à l'hydrogénation des résidus de

pinacoline dont nous n'avons pas pris à tâche de préciser la nature, nous avons obtenu un produit bouillant avec une fixité remarquable à un point situé vers 120°, point auquel bout l'alcool pinacolique. Nous avons obtenu environ 500 gr. de ce produit, mais nous n'avons pas cru devoir en poursuivre l'étude actuellement. Ce corps ne s'éthérifiait pas par HBr. On conçoit que, se trouvant à l'état d'impureté dans l'alcool, il rende impossible sa purification ultérieure;

2° L'hydrogénation répétée par le sodium. Quelle que soit la quantité de métal employée, une première action ne nous a conduit que par exception à un alcool pur; il est nécessaire de distiller le produit et de le soumettre ensuite à une seconde hydrogénation. D'ailleurs, il est plus pratique de scinder l'hydrogénation en deux.

Le résidu obtenu dans la distillation de la première hydrogénation est toujours solide et blanc. On l'élimine pour les hydrogénations ultérieures. Celles-ci ne nous ont jamais donné à la rectification un résidu solide.

Nous nous proposons de démontrer par les expériences qui vont suivre que, à part le produit solide décrit par Friedel :

1° L'alcool pinacolique pur est le produit unique de l'hydrogénation;

2° Que les différentes portions en lesquelles on peut séparer la pinacoline par des rectifications répétées donnent toutes un seul et même alcool par hydrogénation. Ces portions bouillent d'ailleurs toutes assez sensiblement à la même température.

Cependant une difficulté se retrouve d'une manière persistante dans ces recherches : c'est la dessiccation du produit. Le carbonate de potasse et le sulfate de cuivre sont incapables d'enlever complètement l'humidité. Le seul moyen qui nous ait réussi est l'emploi combiné du carbonate et de la distillation fractionnée. Dans ces conditions cependant, il est nécessaire d'opérer sur des quantités de produit assez fortes pour arriver à l'alcool cong. 5°4, que nous pouvons considérer comme pur. De plus, il reste toujours une petite quantité de produit humide qu'il est impossible d'amener à l'état anhydre.

Je crois que les expériences suivantes démontrent cependant que l'humidité est la seule impureté des alcools que j'ai recueillis à côté du produit pur cong. 5°4.

Première série

A. — *Préparation de la pinacoline.*

Pinacone : 21kil530 **Exp. 200.**

par l'acide sulfurique concentré, en une série d'opérations suffisamment concordantes, a donné :

Pinacoline brute : 9kil557

Un premier fractionnement, complété par des fractionnements supplémentaires de têtes et queues, a donné :

-100°	551 gr.	
100-115	5758	(27 °/o de la pinacone)
115-120	147	
Rés.	2785	
Eau et pertes	316	
	9557	

Nous n'entrerons pas ici dans les détails numériques des nouvelles rectifications que nous avons fait subir à cette pinacoline (5758 gr.). Celles-ci, au nombre de six, ont été, chaque fois que la chose était utile, complétées par des rectifications de têtes et de queues. Elles ont provoqué l'élimination de 1036 gr. de résidus bouillant au-dessus de 120°, tandis que les 4722 gr. restants ont été divisés par ces mêmes six rectifications en têtes, cœur et queues, comme l'indique le tableau suivant. Les lettres grecques servent à désigner chaque échantillon ayant servi à la préparation de l'alcool. Elles seront utilisées dans Exp. 202 à 206, etc.

Pinacoline brute de prem. dist. 5758

Résidus. 1036

Pinacoline pure de prem. dist. 4722

- cœur . 1300 gr. α
- queues. 1840
  - pure . . . . 654 β
  - têtes et queues 1134
    - pure (cinq rect.). . . . 486 δ (Éb. 106-106°7)
    - têtes et queues des deux dern. rect. de δ . . . 149 η (Éb. 105-107°6)
    - queues de trois prem. dist. de δ rectif. six fois . . 82 ζ (Éb. 105-106°)
    - têtes restant . . . . . 170 — 170 gr.
    - queues restant . . . . 281 — 281
    - (total) 1138
  - (total) 1782
  - pertes . . . 58
  - (total) 1840
- têtes . 1388
  - pure . . . . 660 γ
  - têtes et queues 700
  - (total) 1360
  - on a ajouté (*). 118
    - pure de quatre rect. 300 ε (Éb. 106-106°3)
    - têtes voisines (trois dist.) de la dist. de ε 144 ι (Éb. 105-106°)
    - autres têtes de la dist. de ε. . . . . . 258 θ (Éb. 105°4-106°)
    - Résidus (par diff.). . 116 — 116
    - (total) 818
- (total) 4528
- pertes . 194
- (total) 4722

autres résidus de P^2O^5, etc. 96

Résidus. Total. . 663 gr.

(*) La distillation des 584 gr. de la première distillation (Exp. 200), séchés avec P^2O^5 483 gr., a donné 118 gr. à 104-106°.

Pinacoline *pure* de première distillation .	4722	α à ι . . .	4000
Pinacoline des têtes introduite	118	Résidus. .	663
	4830	Pertes . .	167
			4830

Les pertes de toutes ces rectifications, au nombre d'une centaine, accompagnées de dessiccations par $CaCl^2$, par P^2O^5, et avec élimination de quantités d'eau non négligeables (*), se réduisent donc à 167 gr. Sur cette quantité, nous avons noté, au cours de nos expériences, deux petits accidents qui ont entraîné la perte de 30 gr. environ.

Quant aux résidus (663 gr.), que nous avons réellement retrouvés dans les flacons après les nombreuses rectifications, dessiccations et filtrations qui ont été exécutées, ils se divisent en les fractions suivantes :

-63°	195 gr.	
70	45	
90	34	
100	27	
104	25	
105	217	pour x
107	18	
110	16	
115	35	
120	10	
Rés.	41	

Cette dernière séparation n'est qu'approximative; d'autres, relatées dans ce mémoire, le prouvent. Elle est d'ailleurs bien suffisante à démontrer que, dans la grande préparation dont nous venons de donner les résultats en résumé, nous n'avons

(*) A cause de la présence dans les têtes de produits solubles dans l'eau.

recueilli, comme ayant un point d'ébullition voisin de 105°, qu'un seul produit, celui qui a donné les échantillons de α à ι. L'identité de tous ces échantillons sera prouvée par leur action sur le sodium.

Quant aux 217 gr. (pour × Éb. 104-105°) que nous avons retirés des résidus, il nous a paru utile d'en préciser la nature par les rectifications suivantes :

Exp. 201.

Dist.		I.	II.	III.	IV.
Poids mis en œuvre . .		217	166	141	121
Origine		—	I *b*	II *b*	III *b*
a)	105° . .	31 gr.	12 gr.	13 gr.	6 gr.
b)	105-106,5 . .	166	141	121	106 ×
c)	Rés. . .	22	29 (II-III)		5

Avant de rendre compte des préparations d'alcool pinacolique, nous croyons utile de relater les dernières distillations qui nous ont fourni les différents échantillons de pinacoline tels qu'ils sont indiqués dans le tableau Exp. 200. Les lettres grecques placées en tête de chaque colonne représentent l'échantillon principal qui sera utilisé pour l'hydrogénation. On s'est servi dans ces distillations de thermomètres Anschütz ordinaires.

Nous avons donné également (sous α) une dernière distillation que nous avons fait subir au produit cœur α (1286 gr.) en vue d'en fixer le point d'ébullition ; la distillation des têtes (85 gr.) a été prolongée de manière à avoir un échantillon suffisamment important pour établir l'identité des produits, cœur, tête et queue de cette dernière rectification (*).

(*) Chacun d'eux ayant été maintenu pendant douze heures sur de l'anhydride phosphorique, on les a rectifiés dans le même appareil et les mêmes conditions. Thermomètre vérifié II ; P. à 14° = 774mm5.

Têtes.		Cœur.		Queues.	
-106°4 . . .	5 gr.	106°4 . . .	2 gr.	106°6	3 gr.
-106 8 . . .	68	106 9 . . .	84	107 2	80
Rés. . . .	5	Rés. . . .	10	Rés.	15

(*Suite de la note p. 169.*)

EXP. 202.

	β	γ	δ	ε	ζ	θ	ι	α
Poids mis en œuvre .	735	735	522	294	115	286	171	1286
P.	760	760	759	756				767mm
104°0	|	|		0	|	6	|	|
105,0	|	|	0	3 (*)	9	|	10	|
2	|	|	|	|	|	|	|	|
4	|	|	|	|	|	14	|	|
5	|	|	|	|	|	|	|	|
6	|	|	|	|	|	|	|	|
7	|	30	5	|	|	|	144	|
8	|	|	|	52	|	|	|	|
106,0	26	|	4	73	82	258	|	|
1	|	667	|	|	|	|	|	|
2	|	|	|	|	|	|	|	85
3	|	|	|	300	|	|	|	|
4	|	|	|	|	|	|	|	1095
5	651	|	|	|	|	|	|	|
6	|	|	|	|	|	|	|	|
7	|	|	456	|	|	|	|	|
9	|	|	|	|	|	|	|	|
107,0	|	|	30	|	27	|	|	|
Rés.	59	35	20	13	7	12	?	102

Les différences légères que l'on remarque sont précisément dans le sens de l'origine des échantillons. Ils ne paraissent pas rigoureusement identiques. Nous verrons dans les notes générales à la fin du mémoire que la densité ne semble accuser, au contraire, aucune différence entre eux.

(*) Odeur de pinacoline pure.

B. — *Hydrogénation de la pinacoline.*

Dans un ballon plongeant dans l'eau et surmonté d'un grand réfrigérant ascendant à tube intérieur de cuivre, on introduit de l'eau et suffisamment de pinacoline pour faire une couche épaisse.

Les grandes opérations se font dans des ballons de 5 litres de capacité, et l'on peut mettre en œuvre de 500 à 800 gr. de pinacoline.

L'opération demande une surveillance assez grande ; en effet, si l'on refroidit trop le mélange (surtout lorsqu'on opère en petit), l'attaque ne se fait pas, puis le sodium s'étant accumulé dans le ballon, si la réaction s'accentue par une cause quelconque, il devient impossible de la modérer. D'autre part, si (principalement lorsqu'on opère en grand) on laisse le mélange s'échauffer aux premières additions de sodium et que l'on continue sans grande interruption l'introduction du métal, l'opération, bien que marchant en apparence d'une manière régulière, ne donne qu'une réduction très incomplète. Pour arriver à l'alcool pur après deux hydrogénations, il est nécessaire de conduire la réduction lentement.

L'attaque du métal devient parfois très lente vers la fin de l'opération ; on peut l'activer en ajoutant une certaine quantité d'eau. Pour terminer, on décante et on lave à l'eau. En distillant la solution alcaline, soit telle que, soit après acidification, nous n'avons jamais pu retrouver que des quantités de produit tout à fait insignifiantes.

Les pertes notables que nous avons constatées parfois doivent donc être mises sur le compte de l'entraînement par le courant d'hydrogène ; et réellement, lorsque l'opération est bien régulière, le rendement en produit brut est pour ainsi dire théorique.

Exp. 203.

Pinacoline	α	β	γ	δ	η	ζ	ε	ι	θ	x
Poids de la pinacoline.	993	651	660	456	300	82	149	258	144	106
Poids du sodium . .	650	400	400	270	180	60		180	90	60
-116°	139	82	36	108	116	|	89	43	8	|
119°	619	147	142	220	144	(*)	23	79	30	|
120°	128	188	158	30	|	|	|	|	36	|
121°	|	138	262	34	|	|	|	93(**)	49(**)	78
Rés.	25	60	65	45	26	12	18	28	12	11
Produit dist. total . .	886	555	598	392	257		112	215	123	78
Perte sur le produit mis en œuvre . .	82	36	-3	19	17		19	15	3	18

Seconds traitements.

Exp. 204.

	α	β	γ	δ	η	ζ	ε	θ	ι	x
Alcool. .	886	555	598	392	257	—	112	215	123	78?
Sodium .	600	300	300	200	125	?	60	120	60	—
116°. .	|	42	77	62	39		43	|	|	—
119 . .	21	50	12	7	25		2	40(***)	9	—
120 . .	11	22	21	23	37	?	7	40(***)	17	—
121 . .	380 4°4 / 136 3°9	406 4°4	425 4°4	287 3°7	139 4°4	25 2°8	62 1°0	122 4°3	83 3°8 (IV)	? 2°8 (V)
Rés. .	23	20	12	13	9	?	17	?	4	—
Pertes. .	115	15	31	0	8	?	11	?	10	10

On a cherché, par des hydrogénations et des rectifications ultérieures, à faire atteindre aux produits η, ζ et x un point de

(*) Poids non noté, les dernières portions distillées ne se congèlent pas à 0°.

(**) Se congèle vers 0°.

(***) Une nouvelle distillation donne 27 gr. cong. 4°5.

(IV) Par une deuxième distillation cong. 4°3.

(V) Poids non noté; le produit brut, avant la distillation, pesait 67 gr.

congélation plus élevé. A part ces trois produits, en effet, tous présentent des points de congélation qui peuvent, étant donnée la sensibilité de cette constante, être considérés comme identiques. Les produits principaux de toutes ces préparations sont donc les mêmes.

Exp. 205.

	I.	II.	III.
	Troisièmes traitements.		Quatrième traitement.
	η	ζ+x	η
Poids de l'alcool .	95	106	88
Origine. . .	Exp. 204 η	Exp. 204 ζ+x	Exp. 205 I.
Sodium . .	50	50	40
-116 . .	8 gr.	14 gr.	5 gr.
119 . .	17	21	9
120 . .	22	35 Cong. 2°5	11
121 . .	39 Cong. 0°	17 Cong. 2°	55 Cong. 1°
Rés. .	7	4	?

Le produit η 55 gr. du quatrième traitement soumis ultérieurement à deux distillations fractionnées a donné une première portion se congelant à 2°5; une seconde Éb. 121°2-121°4. (P. 15° = 761^{mm}) se congèle à 2°9.

Les produits de η, ζ et x réunis ont donné, outre quelques têtes (14 + 5 + 9) qui ont été mises à part, 137 gr. d'alcool assez pur se congelant vers 2 à 3°.

Ce dernier échantillon, traité par HBr sec en vase clos à 100°, a été transformé, par deux saturations, en un bromure 190 gr.; celui-ci, par distillation dans le vide, a donné 165 gr. en masse cristallisée blanche cong. 8° (*).

(*) 150 gr. de ce bromure pendant un jour à 125° avec 450 c. c. de KOH 2N ont donné :

Distillés à la vapeur : 92 gr.

-70° . . .	2 gr.
70-80 . . .	71
. . . 120	20

(Suite de la note page 173.)

Quant aux autres produits, le tableau suivant montrera qu'ils sont pour ainsi dire exclusivement formés d'alcool pinacolique à point de congélation normal. Exp. 204 a donné les chiffres des premières distillations; on les a complétées par une série d'autres en vue d'éliminer le mieux possible l'eau et de rassembler les produits à points de congélation rapprochés.

	α	β	γ	δ+ε	θ+ι	Exp. 206.
Produit total retrouvé par distillation.	772 gr.	540 gr.	547 gr.	392+240	315 gr.	
a) Congélation 4°4 . .	680 gr.	454 gr.	470 gr.	409 gr.	236 gr.	
b) — 4,2 . .	28+	20+	—	58++	—	
c) — 3,7 . .	—	13+	27+	—	—	
d) — 3,3 . .	15+	—	14+	43++	31++	
e) — 2,5 . .	—	—	—	43++	—	
f) — 1,6 . .	12+	—	—	—	—	
g) — 0° . .	—	—	—	13+	—	
h) Produits humides . .	11	20	10	—	20++	
i) Rés. . .	15++	7+	8+	5	5	
	Retiré du carbonate 16 gr.					
Pertes	14	20	13	61 (*)	23	

Deuxième rect. des 71 gr.

- 70° . . .	2 gr.	
70 - 75 . . .	41	
75 - 120 . . .	9 gr. aq.	
120 - 130 . . .	3	

Les 41 gr. avec 300 c. c. HCl conc. pendant un jour à 100° donnent 44 gr.; pas une goutte sous 107° :

	107 - 108°	2 ou 3 gouttes.
Le reste distille complètement à	108 - 113°	
Deuxième rectification du produit principal :	111,8 - 112,2	Cong. - 9°

Autre distillation après un séjour sur KOH. (P. = 766^{mm}5; thermomètre vérifié I) 30 gr.

- 112° . . .	2 gr.		
112 - 112,6 . . .	24	Cong. - 8°	0,3738 ; 0,4397 ; 29,1

(*) Les distillations ont été faites avec des tâtonnements; au cours de ces opérations on a constaté un accident ayant entraîné la perte de 22 gr.

Les produits se congelant à 4°4 constituent vraisemblablement l'alcool pur.

Nous nous sommes proposé de rechercher si ceux à point de congélation plus bas sont formés du même produit, qui serait simplement mélangé d'eau.

Nous aurons à revenir sur l'examen des échantillons d'alcool cong. 4°4. Notons seulement ici que, en vue de démontrer l'identité avec le produit principal de toutes les fractions mentionnées dans le tableau ci-dessus, nous transformerons en bromure (Exp. 222) :

1° Toutes les fractions marquées d'une croix, 150 gr.;
2° Toutes les fractions marquées de deux croix, 208 gr.;
3° 40 gr. de produits humides.

C. — *Examen des produits cong. 4°4.*

Les produits α, β et γ ont d'abord été distillés séparément, sans tenir compte de la température et simplement en vue d'examiner s'ils sont purs ou à quel point de congélation on peut les amener. Après une série d'opérations, au cours desquelles on a remarqué que les produits bouillant le plus haut sont toujours aussi ceux qui se congèlent le plus facilement, on est arrivé aux résultats consignés dans le tableau suivant :

Exp. 207.	α	β	γ
	680 gr.	460 gr.	448 gr.
a) Produits divers . . .	160 gr. (a + b)	53 gr. (a à d)	108 gr.
b) — se cong. sous 4°.			85
c) — — à 4°3-4°7	115		205 (c + d)
d) — — à 5°0	290		
e) — — à 5°3	60	363	
f) Rés.	10	22	44

Distillation des alcools purs avec le thermomètre vérifié II.

Colonnes.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Exp. 208.
Origine	δ+ε (Exp. 206)	θ+ι (Exp. 206)	α (Exp. 207)	β (Exp. 207)	γ (Exp. 207)	(**)	(***)	
Poids mis en œuvre.	440 Cong. 4°4	236 Cong. 4°4	290 Cong. 5°0	363 Cong. 5°1-5°3	205 Cong. 4°3-5°1	680	797	
P	776	763	751,5	751,5	751,5	751,5	774	
t°	18	16	18	18	18	15	16	
119°8						60 gr.		
120,1						64		
a) 120,2			10 gr.	14 gr.	9 gr.	{ 50 { 60 4°2		
b) 120,3						170		
c) 120,4			{ 40 { **151** 5°0	{ 45 3°8 { **186** 5°25	{ 28 { **98** 5°0	210 4°8		
d) 120,5			{ 50 5°4	{ 83 5°45	{ **86** 5°0			
e) 120,6	10 gr.	18 gr.				25		
f) 120,7								
g) 120,8								
h) 120.9		**36** 4°3						
i) 121,0		{ **122** 4°9 { 38 5°4					24 gr.	
j) 121,1								
k) 121,2	{ *32 { 74 4°45						44	
l) 121,3	{ 145 4°90 { 130 5°00						{ 83 { 208	
m) 121,35							334	
n) 121,4							68	
o) Résidu	20	15	40	56	36	28	39	

(*) Après un certain nombre de distillations :

C. 5°2-5°3 . . .	204 gr.
Autres	200

(**) La colonne VI renseigne la distillation, après dessiccation, d'échantillons d'alcool moins purs provenant des Exp. 207 et 208. — Exp. 207 (α *c* + β *a, b, c, d, f,* + γ *a, b, f*) + Exp. 208 *a, o* (col. III, IV, V) + Exp. 208 *c* [col. III, IV, V (113 gr.)].

(***) La colonne VII renseigne la distillation des échantillons dont les chiffres sont mis en caractère gras dans les colonnes II, III, IV, V.

Produits retrouvés après les distillations :

Exp. 207, α β γ	1515 gr.
Exp. 208, col. I et II	640
	2155
Retiré pour essais divers . . .	383
Reste. . .	1772

Après les distillations mentionnées dans les deux tableaux précédents (Exp. 207 α, β, γ et 208, I à V), et en réunissant ensemble les produits de même point de congélation, on a réellement retrouvé dans les flacons après transvasement :

1° Têtes et queues . . .	680 gr.	(voir Exp. 208 col. VI)
2° Cong. 4°5 - 5°3. . . .	797	(id. col. VII)
3° Cong. 5,40 - 5,45 . . .	231	
Total . . .	1708	
Pertes (*). .	64	

Les distillations des produits 1° et 2° (col. VI et VII) mentionnées au tableau précédent, montrent qu'ils peuvent être considérés comme de l'alcool contenant seulement de l'humidité. D'ailleurs la transformation de différentes portions de ce produit en chlorure prouvera cette proposition d'une manière plus complète.

Quant au produit 3°, il a été soumis à une lente congélation et s'est transformé en une masse dure tout à fait compacte et qui paraissait *absolument* exempte de liquide à une température extérieure de 7 à 8°. On a soumis cette masse à un échauffement très lent jusqu'à ce que la moitié environ soit fondue. Les cristaux restants se congèlent à 5°45.

Ce superbe échantillon de 230 gr. d'alcool pinacolique, le plus pur que l'on ait obtenu, a été perdu par l'explosion d'un flacon à pression.

(*) Nous les considérons ici comme négligeables; l'alcool étant un liquide épais, sa manipulation entraîne des pertes plus considérables que pour un liquide mobile comme la pinacoline.

Nous retrouverons ultérieurement, pour les transformer en bromure (Exp. 222) : Exp. 208bis.

1°	$\delta + \varepsilon$ moins pur (voir note)	200 gr.
2°	Exp. 207 α ($a + b$)	160
3°	Exp. 208, col. VI, cong. sous 4°2 . . .	234
4°	— — cong. au-dessus de 4°2 .	405

Et également pour les transformer en chlorures :

1°	Exp. 208, col. VII .	334 + 68 gr., voir Exp. 226 I.	
2°	Id. .	208 gr., voir Exp. 226 II.	
3°	Id. .	24 + 44 + 83 + 39 gr.	voir Exp. 226 III.
	Exp. 208, col. II	18 + 36 + 15 gr.	

DEUXIÈME SÉRIE.

A. — *Préparation de la pinacoline.*

2850 gr. de pinacoline brute, soumis à six rectifications successives, ont donné : Exp. 209.

a) Pinacoline pure cœur	740
b) — des têtes et queues .	450
c) — rectific. ultérieure .	200
Têtes 1res.	58
— 2es	37
Résidus des 1res dist.	1090
— des dist. suivantes . . .	185
Pertes (eau et retenu par P^2O^5) . .	90
	2850

B. — [illegible]

Exp. [illegible], [illegible]

		I	II	III	IV
[illegible]		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Origine . .		Exp. [illegible]	Exp. [illegible]	Exp. [illegible]	[illegible]
a	115		92 gr.		
b 115	119		|		[illegible]
c, 119	120		69 [illegible]	42	
d, 120,0	120,6	40 gr.	:		[illegible]
e, 120,6–	121,0	:	|		[illegible]
f, 121,0	121,2			366 [illegible]	[illegible]
g, 121,2	122	51 [illegible]	340 [illegible]	—	
h,	Rés.	—	97	64	[illegible]

Exp. 210. Redistillation des échantillons d'alcool pur ainsi [illegible] (thermomètre vérifié II) :

Dist.	I.	II.	III.
Origine . .	Exp. 209bis II g et IV f	Exp 209bis III f	Exp. 209bis IV [illegible] Exp. 210 II [illegible]
P.	à 15° 750mm5	à 15° 739mm5	740mm
119,6 . . .	|	36 gr.	18 gr.
119,8 . . .	|	70 (4°1)	42
119,9 . .	|	43 (4°3)	|
120,0 . . .	20 gr.	91	|
120,2 . .	24	|	69 (*)
120,3 . .	61 (4°4)	|	|
120,3 . . .	155 (4°8)	|	|
120,4 . . .	103 (5°0)	|	|
Rés. . .	30	?	17

(*) Après séparation de l'eau.

Les alcools de Exp. 210 ont été divisés par leur degré de pureté en trois échantillons : les deux premiers ont été transformés en bromure (voir Exp. 226), le troisième a été transformé en chlorure (Exp. 228bis).

Troisième série.

A. — *Préparation de la pinacoline.*

8000 gr. de pinacone ont donné 3356 gr. de pinacoline brute, qui, par six rectifications successives, se sont divisés comme suit : Exp. 211.

a) Pinacoline pure cœur . .	1088 gr.	
b) — — des têtes .	254	
c) — — des queues	449	
Résidus au-dessus de 120° .	773	
Autres résidus	93	-115° . . 35; 115-120 . . 21; Rés. . . 32
Résidus bons.	412	(la majeure partie distille sous 110°)
Têtes (premières) . . .	208	
Pertes (dessiccation et transvasement) calculées . .	79	

B. — *Son hydrogénation.*

Exp. 212.

Opérations.	I.	II.	III.
Poids de pinacoline .	1088 gr.	254 gr.	449 gr.
Origine	Exp. 211*a*.	Exp. 211*b*.	Exp. 211*c*.
a) -105°	60 gr.	|	|
b) 110	|	|	27 gr.
c) 115	61	130 gr.	16
d) 119	77	|	28
e) 120	102	53	42
f) 121	580 (3°6)	110 (3°0)	210 (2°0)
g) Rés.	137 + 11	38 + 10	68 + 9
Pertes . . .	60	13	58

Quatrième série.

A. — *Préparation de la pinacoline.*

Cette nouvelle préparation d'alcool a été exécutée principalement en vue de l'hydrogénation des résidus de pinacoline susceptibles de renfermer des produits accessoires et aussi en vue de préciser le point d'ébullition de la pinacoline ainsi que sa purification.

Nous croyons inutile de mentionner les cinq premières rectifications subies par l'échantillon que nous avons ensuite mis en œuvre comme suit, en nous servant du thermomètre vérifié II.

Exp. 213.

Distillations.	VI.			VII.				VIII.	
	A.	B.	C.	A.	B.	C.	D.	A.	B.
Poids de pinacoline . . .	1810	90	130	1659	85	161	114	1290	57
Origine, Exp. 213		VI Aa	VI At	VI Ag, Bg, Ch	VII An.	VII Ag	VII Ab	VII Af	VIII An.
P. . . .	763	766	766	766	766	766	766	766,5	765
a) -106°1	90	14					13		
b) 106°3				114				62	
c) 106°4									
d) 106°5									
e) 106°6									
f) 106°7				1290			91	1010	
g) 106°8	1545	75		161		56		158	33
h) 106°9			69			64			
i) 107°0	130				29				12
j) 107°1			43			26			
k) 107°2					28				2
l) 107°3			6						
m) 107°9					15				
n) Rés.	75	2	8	85	8	43	8	57	5

Les 1010 gr. de la rectification VIII A ont été utilisés pour l'action de PCl^5 (Exp. 137 II).

B. — *Son hydrogénation.*

1° Avec tous les produits de la dist. VIII (A et B) (les 1010 gr. étant mis à part), total 268 gr. Exp. 214.

Hydrogénations.	I.		II.	
Brut 267	–119° . .	92 gr.	a) –120° . . .	52 gr.
	119–120 . .	64		33
	120–121 . .	82	b) 120–121. . . .	22
	Rés. . .	30		98 3°4

Retiré par distillation à la vapeur de la solution 7 gr.

2° Avec tous les produits des dist. B, C Dist. VII et C Dist. VIII moins les résidus, total pesé 325 gr., on obtient, après deux hydrogénations : Exp. 215.

a) –119°. . . .	40 gr.	
b) 119–120	16	
c) 120–121	73	2°9
	130	3°2

3° Avec une pinacoline purifiée par trois rectifications et retirée des têtes et des queues des rectifications antérieures à VI. Exp. 216.

351 gr. traités par 210 gr. de sodium.

Hydrogénations.	I.	II.	
–115° . . .		30 gr.	
115–119 . . .	41 gr.	30	
119–120 . . .	200	13	Cong. - 1°
120–121 . . .	62	212	+ 4°1
Rés. . . .	50	7	
Total. . .		292 + 50 = 342 gr.	

Nous retrouverons les têtes de ces différents alcools Exp. 227 pour prouver qu'elles donnent un chlorure identique à celui que l'on peut retirer de l'alcool pur.

Cinquième série.

Cinquième préparation d'alcool avec une pinacoline traitée antérieurement par KOH.

A. — *Préparation de la pinacoline.*

Exp. 217. 200 gr. de pinacoline de quatrième distillation sont versés sur 300 gr. KOH pulv. et chauffés six heures à 130° et six heures à 140°. On précipite par l'eau, on distille à la vapeur d'eau, ce qui donne 38 gr. de résidu Éb. 200-220°. Deux rectifications successives donnent (thermomètre vérifié II, P. 765mm) :

Dist.	I.		II.	
	-105° . . .	4 gr.	-106° . . .	3
	105-107 . . .	130	106,0-106,8 . . .	97
	Rés. . . .	14	106,8-107,0 . . .	6
			Rés. . . .	5

Exp. 218. Une autre opération avec 280 gr. de pinacoline a donné après deux rectifications :

-106°0	7 gr.
106,0-106,8	110
Br.	21

B. — *Son hydrogénation.*

La transformation en alcool des deux échantillons 106-106°8 (97 + 110 gr.) a donné un résultat remarquablement net :

Hydrogénations.	I.			II.			Exp. 219.
Sodium	130 gr.			100 gr.			
Brut 209	-116°	65 gr.		-119°	22 gr.		
	116-120	37	2°9	119-120	14		
	120-121	63	1°1	id.	23	1°5	
	Rés.	30		id.	79	1°9	
				Rés.	?		

Nous retrouverons Exp. 227 les têtes de l'Exp. 219 II.

CHAPITRE II.

Bromure de l'alcool pinacolique.

La préparation du bromure de l'alcool pinacolique se fait aisément par l'action de HBr(*) sur l'alcool à la température du bain-marie et sous pression ordinaire. L'appareil se compose d'un ballon fixé au moyen d'un bouchon de caoutchouc à un réfrigérant ascendant à tube assez large ; celui-ci se termine en T à l'extrémité supérieure : la branche latérale permet l'évacuation des gaz en excès, tandis que par la branche verticale passe un tube assez mince conduisant le gaz jusque dans la panse du ballon inférieur. Ce tube est fixé au moyen d'un bouchon de caoutchouc dans le tube réfrigérant ; sa partie supérieure au bouchon est renflée en une ampoule suffisamment grande.

Dans le ballon contenant l'alcool et chauffé au bain-marie, on fait arriver un courant de gaz bromhydrique exempt de brome libre ; on sépare successivement l'eau qui se dépose et on considère la réaction comme terminée lorsque le mélange

---

(*) Pour préparer le gaz bromhydrique, nous avons utilisé l'action du brome sur l'eau en présence de phosphore rouge. Le gaz passe dans un second ballon contenant de l'eau et du phosphore rouge, puis dans deux grandes éprouvettes contenant du phosphore rouge divisé sur de la pierre ponce. Il nous importait peu d'avoir un gaz tout à fait sec, mais il était très important qu'il ne contînt pas de brome libre.

Avec un bon dispositif d'appareil, cette méthode ne le cède en rien à toutes les autres pour la facilité.

Il se forme des quantités d'hydrogène phosphoré qui semblent considérables dans certaines circonstances ; nous n'avons pas pensé que cela pût nuire à nos résultats.

reste homogène à quelques gouttelettes près. Plusieurs de nos essais ont été complétés en chauffant en matras scellé le produit saturé à froid de gaz bromhydrique ; l'opération est considérée comme terminée lorsque le mélange fume fortement après la chauffe.

Il est à remarquer que si la saturation de l'alcool par HBr se fait à froid, il se forme d'abord une masse tellement épaisse qu'on a peine à la transvaser. C'est probablement donc une combinaison d'alcool avec HBr qui dégage de l'eau par la chaleur.

Le bromure est lavé à l'eau, puis, d'après les indications de M. Couturier, plusieurs fois à l'acide sulfurique étendu, ensuite à l'eau ; on le sèche au chlorure de calcium *fondu* et *granulé ;* dans quelques opérations, on utilise également les pastilles de potasse.

On distille ensuite dans le vide au bain d'huile dans un ballon muni d'un appareil Le Bel-Henninger à six boules ; le réfrigérant est terminé par un grand ballon distillatoire servant de récipient et refroidi par un mélange de glace et de sel.

On sépare d'abord une petite quantité susceptible de contenir les produits plus volatils, puis on recueille tout le bromure que l'on retrouve généralement sous forme d'une masse blanche complètement ou presque complètement solide.

Il reste dans le ballon distillatoire un résidu noir généralement liquide et de quantité négligeable (*).

Dans certaines opérations qui n'avaient pas été faites suivant toutes les indications que nous venons de donner, il s'est formé un bibromure cristallisé ; celui-ci se retrouvait dans le résidu de la distillation.

De plus, dans certaines circonstances, même en utilisant HBr pur, mais en opérant en vase ouvert et la saturation ayant

---

(*) Nous considérons la quantité de 10 gr. obtenue dans les rectifications de ce chapitre comme un minimum, vu la dimension de l'appareil à rectifications.

duré plusieurs jours, on a retrouvé par distillation un résidu noir liquide considérable.

On évite tous ces inconvénients en utilisant l'appareil dont nous avons donné la description ; nous ne pouvons expliquer la formation souvent constatée de résidus importants que par l'oxydation de l'acide bromhydrique. Cependant, nous ne considérons pas comme impossible *a priori* que HBr pur à 100° puisse donner dans les conditions où nous nous plaçons une petite quantité de bibromure par suite d'une dissociation très faible de l'acide halogéné mis en œuvre.

Cet inconvénient de la production possible d'une trace de $C^6H^{12}Br^2$, fait que nous n'avons pu constater d'une manière constante et jamais en opérant à l'abri de l'air, peut être négligé, puisqu'il ne touche pas à la constitution même de l'alcool pinacolique.

Mais une autre circonstance fait que l'étude du bromure ne se présente pas avec toute la netteté que nous aurions désiré lui donner : c'est la nécessité de distiller ce produit dans le vide ; ce mode opératoire, dans les conditions présentes, rend impossible le fractionnement précis et ne permet pas d'amener le produit à un degré de pureté toujours identique.

Le bromure brut retient avec une énergie très grande l'acide en excès ; ce fait, que l'on pourrait rapprocher de l'addition moléculaire très probable de HBr à l'alcool pinacolique, est ici un inconvénient grave, alors qu'il n'exerce guère d'influence sur la purification du chlorure. En effet, la potasse que l'on emploie pour enlever l'acide exerce sur le bromure lui-même une action qui n'est peut-être pas négligeable. On se trouve entre deux écueils, et pour peu que l'on verse dans l'un ou dans l'autre, la pureté du produit se trouve altérée ; nous croyons que ces circonstances donnent une explication suffisante des variations du point de congélation que nous avons observées.

En réalité, notre bromure n'est pas pur ; mais nous pensons que l'ensemble de nos essais conduit à cette conclusion, que l'alcool pinacolique donne naissance à un seul bromure. La

difficulté d'obtenir celui-ci, d'une part exempt d'alcool, d'autre part privé d'acide bromhydrique, ne nous permet pas de décider si, à l'état de pureté, il s'altère par la distillation.

Exp. 220.

Op.	Alcool mis en œuvre.		Brom. brut.	Bromure distillé.	
	Poids.	Cong.	—	Poids des fractions séparées par fusion.	Cong.
I.	522 gr.	4°6	770 gr.	742 gr.	8°1
II.	340	4,4	508	175	
				279	8°1
III.	321	4,1-4,4	—	186	7°1
				95	8°4
				59	9°12
				61	11°1
IV.	200	4,1 (*)	—	140	8°0
				100	10°6

Le produit de l'op. I a donné :

Substance . . .	0,5412	
AgBr	0,5357	Calc. $C^6H^{13}Br$
Br °/₀	42,1	48,48

Celui de l'op. III saturé à froid de gaz bromhydrique et chauffé pendant un jour en matras scellé, ce qui a provoqué la séparation d'environ $^1/_2$ c. c. d'eau, a été distillé dans le vide après lavage à l'eau à l'acide sulfurique, puis dessiccation à $CaCl^2$. Exp. 221.

On sépare une petite quantité de têtes, puis on fractionne le produit par fusion :

105 gr. . . .	Cong. 6°9
130 . . .	7,2
140 . . .	10,3

Nous retrouverons ces divers échantillons de bromure lorsqu'il sera question de l'hydrolyse par MgO.

(*) Opération d'essai; le rendement a pu subir des pertes.

Deuxième série.

Avec divers échantillons d'une même préparation d'alcool. (Exp. 200 à 208.)

Le bromure a été préparé sous pression ordinaire :

Exp. 222.

Alcool.			Bromure.	Dist. du bromure.	
Origine.		Poids.	Brut.	Dist.	Cong.
Exp. 206	1°	150 gr.	215 gr.	37 gr. 23 144+	— 4°0 8°3
Id.	2°	208	305	292++	5°0
Id.	3°	40	45	32	vers 0°0.
Exp. 208bis	1°	200	262	65 29 160+	— 2°5 8°2
Id.	2°	160	220	15 197++	— 7°0
Id.	3°	234	322	43 270++	— 4°3
Id.	4°	405	570	68 153++ 142+ 136+	— 6°5 8°8 9°4

Nous retrouverons, sauf 32 gr. vers 0°, les différents échantillons de bromure marqués de croix dans l'étude de l'action de KOH. Ceux non marqués total 280 gr. ont été distillés plusieurs fois dans le vide et réduits ainsi à 190 gr. Après saturation de HBr et nouvelle dist. Cong. + 4°, puis après traitement par Na, le produit final (140 gr.) se congèle à + 7°.

Troisième série.

On opère également sous pression ordinaire :

Exp. 223.

Alcool.		Bromure.	Dist. du bromure.		
Origine.	Poids.	Brut.	Dist.	Cong.	Rés.
Exp. 212 I*f*.	580 gr.	725	?	5°0	10 gr.
Exp. 212 I et II sauf I*f*.	590	732	190 gr 308 198	— — 7°5	20
Exp. 212 III	390	425	14 172 208	— — 3°0	20

Quatrième série.

Exp. 224.

Alcool.		Dist. du bromure.		
Origine.	Poids.	Dist.	Cong.	Résidu.
Exp. 214 II*b*	356	12 gr.		10 gr.
Exp. 215 *c*		120		
		180	8°7	
		190	9,5	

Les différentes fractions de cette série, qui ne fumaient pas après la distillation, dégagent des vapeurs après quelques temps de conservation, notamment au moment où a été déterminée la densité (*).

Cinquième série.

Enfin nous avons séparé en différentes portions et dans l'ordre inverse des points de congélation *toutes* les fractions d'une même série de préparations d'alcool. Ces alcools provenaient eux-mêmes de différentes fractions d'une même préparation de pinacoline, toutes les fractions utilisables de celle-ci étant mises en œuvre comme dans d'autres opérations antérieures. Exp. 225.

Alcool.		Br. brut.	Distillation du bromure.			
Poids.	Cong.	—	Têtes.	Bromure.	Cong.	Résidus.
200	3°4	300 gr.	13 gr.	56 gr.	—	env. 10 gr.
				47	7°5	
				163	8°0	
272	sous 0°	555	12	527 (**)		»
280	sous 0°	392	52	319	?	»
498	3°1 - 3°2	759	18	? (***)		»

(*) Flacon rempli à 20° . . . 60,6335
Flacon rempli d'eau à 0° . 51,4933
Flacon vide 1,3165
Densité : 1,150.

(**) Le produit est humide; fractionné par fusion, la portion la moins fusible se congèle à + 5°7.

(***) Cristallise facilement.

SIXIÈME SÉRIE.

Les alcools obtenus Exp. 210, suivant les indications qui y sont données, ont fourni deux échantillons pour la préparation du bromure :

EXP. 225bis. I. — Avec l'échantillon à point de congélation le plus élevé on a obtenu, par saturation au moyen de HBr sous pression ordinaire, 578 gr. de bromure brut.

Sa distillation dans le vide donne :

1°	16 gr.	
2°	278	
3°	256	Cong. 6°8
Rés. . . .	17	

EXP. 225ter. II. — Avec l'échantillon à point de congélation le plus bas. La saturation a été faite, comme la précédente, dans un ballon ouvert, mais elle n'a pas été menée rapidement. Bromure brut 565 gr.

Sa distillation dans le vide donne :

1°	10 gr.	
2°	446	Cong. 3°0
Rés. . . .	113	

Seconde rectification du 2° lavé à H^2SO^4 dil.
Brut 430 gr. :

1°.	16 gr.	
2° On sépare par fusion .	139	
	73	Cong. 2°1
	179	7°3
Rés.	10	

CHAPITRE III.

Chlorure de l'alcool pinacolique.

La transformation de l'alcool pinacolique en son éther chlorhydrique se fait facilement par HCl; il se forme à froid, comme avec HBr, un liquide tellement épais qu'on a peine à le transvaser. Cependant le chlorure ne prend pas naissance sous pression ordinaire au bain-marie; il est nécessaire de chauffer en vase clos.

Il est nécessaire également de poursuivre les saturations successives, suivies de chauffe, tant que le mélange reste fumant après avoir été porté à 100° pendant une demi-journée au moins. Faute de cette précaution, on aboutit à un chlorure qui contient encore de l'alcool, et qu'il est impossible de distiller sans qu'il dégage de l'acide chlorhydrique.

Au contraire, le chlorure bien saturé, soumis à des lavages prolongés à l'eau, desséché sur $CaCl^2$ puis KOH past., peut se rectifier sans dégager HCl, et sans même donner d'odeur piquante pendant la distillation.

Ces conditions cependant si simples ne nous sont connues que depuis une époque relativement récente; nous avons été amené à les remarquer au cours de nos essais sur l'action du sodium; nous nous sommes même servi pendant quelque temps de ce dernier agent pour purifier l'éther chlorhydrique. Celui-ci a l'inconvénient de déchlorurer le chlorure et de produire ainsi des composés accessoires dont la formation peut être évitée le plus souvent par simple emploi de la potasse caustique en pastilles précédé de lavages alcalins soignés.

La production facile de cet éther chlorhydrique, l'admirable netteté de son point d'ébullition en font un agent excellent

pour identifier l'alcool pinacolique et surtout les carbures qui en dérivent normalement. Remarquons cependant que la préparation de l'éther chlorhydrique à l'état de pureté à partir de l'alcool est bien plus difficile que par la saturation d'un carbure éthylénique (*).

Première série.

Les alcools saturés de HCl ont été chauffés dans des flacons à pression munis de bouchons de verre rodés (**). Il y a eu perte notable, notamment à Exp. 226 II.

Exp. 226. Préparation de chlorure avec les alcools mentionnés Exp. 208bis.

Opérations.	I.		II.		III.	
Alcool mis en œuvre.	402 gr.			208 gr.		259 gr.
Chlorure brut	420			171		280
P à 18°	770°5			776		770°5
a)			70°. . .	13 gr. (***)		
b)	110°8 . . .	27 gr.	100°. . .	2	111°8 . .	29 gr.
c)	112,5	347	112 . . .	15	113,2 . .	223
d)	Rés. . . .	26	113 . . .	106	Rés. . .	26
e)			Rés. . .	7		

(*) Nous n'osons pas recommander l'action de HCl sur l'alcool pour obtenir le chlorure pur; très souvent, et malgré nos soins, nous n'avons pu arriver à un éther chlorhydrique distillant normalement. Cela s'expliquerait par l'inaptitude de HCl à transformer *tout* l'alcool; il faudrait alors distiller sur du sodium pour enlever complètement ce dernier, et il y aurait de ce côté analogie avec le chlorure non saturé. D'autre part le bromure distille en dégageant HBr; cette particularité est peut-être due uniquement à la présence d'une petite quantité d'alcool se formant avec les réactifs aqueux bien plus aisément qu'à partir de chlorure : le tétraméthyl-éthylène donnerait avec HCl le chlorure pur, et avec HBr un bromure souillé d'alcool.

(**) Nous avons depuis abandonné ces appareils, cependant très pratiques si les fabricants pouvaient les fournir rodés avec assez de soin.

(***) Action prolongée du sodium avant la distillation du chlorure.

Ces rectifications avaient été précédées d'un traitement par le sodium en vue de dessécher le produit. Malgré cela il s'est dégagé un peu de HCl ou au moins une odeur piquante pendant la distillation.

Le chlorure avait été préparé par quatre saturations successives d'acide chlorhydrique.

Deuxième série.

Avec des résidus d'alcool pur : Exp. 227.

Exp. 214 II*a* . . .	52 gr.
215*ab*	56
216 II sous 119° .	60
219 II sous 120° .	36

On pourra vérifier que ces résidus se trouvent *seuls* à côté du produit que nous sommes autorisés à considérer comme de l'alcool pur (la « pinacone de la pinacoline » étant mise à part).

Les alcools des Exp. 214, 215, 216 sont eux-mêmes faits avec des pinacolines résiduelles (Exp. 213).

Total des alcools mis en œuvre, pesé 190 gr.

Malheureusement l'éthérification de cet alcool a été faite avec quelques tâtonnements qui ont entraîné des pertes notables ; celles-ci peuvent être mises sur le compte des transvasements, dessiccations, etc. ; il n'y a eu *aucune* perte par volatilisation, rejet de résidu ou autres de ce genre. Dans ces conditions, l'échantillon final de chlorure brut représente exactement la composition qu'il aurait eue s'il s'était formé sans pertes.

Les 190 gr. que l'on a d'abord essayé d'éthérifier au bain-marie sous pression ordinaire, ont été saturés à froid ; le liquide très épais, coulant à peine, chauffé en matras scellé, a donné, après trois saturations et décantations, 175 gr. brut.

Cet échantillon ne distillait pas sans fumer; mettant cette particularité sur le compte de la présence de l'eau, nous avons fait des essais de dessiccation qui ont nécessité des transvasements, plusieurs rectifications et occasionné des pertes; on a eu soin de recueillir toujours tous les résidus et de ne pas continuer la distillation lorsque celle-ci donnait des fumées.

Finalement, on a procédé à une nouvelle saturation par HCl en refroidissant le produit dans un mélange de glace et de sel, et on a chauffé pendant un jour en matras scellé à 100°.

Le produit lavé à l'eau alcalinisée, séché à $CaCl^2$ puis au moyen de pastilles de potasse, a distillé sans la moindre fumée ni odeur piquante (thermomètre vérifié II, P. 16° = 756mm).

Dist.	I.		II.	
P.	756		763,5	
T.	16°		15°	
	100°	0		
	100-111	1 gr.	-111,7	3 gr.
Le thermomètre monte rapidement à 111°6.	111,0-112,5	104	111,7-112,5	86
	Rés.	8	Rés.	13

Troisième série.

Exp. 228. Avec un alcool pur. Exp. 216 (212 gr. cong. 4°1).

On a saturé plusieurs fois par HCl sec en chauffant ensuite au bain-marie en matras scellé ; ces opérations étant répétées tant que le liquide fume fortement après la chauffe, on a obtenu, après décantation, lavages alcalins pendant deux jours, dessiccations par $CaCl^2$ fondu et grenu puis par KOH past., un liquide qui a été distillé en I. La dist. II a été faite avec le thermomètre vérifié II; la dist. III, exécutée après une

dizaine de jours de conservation dans un flacon sec et bouché, donne des fumées :

	I.		II.		III.	
P. . .			765mm5			
	-109°	8	111°0	11	111°0	25
	109-111	175 sans fumer, an. I	111,0-112,7	154 an. II	111,0-113,0	150 an. III
	Rés.	13	Rés.	7	Rés.	5

Analyses.	I.	II.	III.
Subst. . .	0,2677	0,3418	0,3670
AgCl . . .	0,3138	0,3976	0,4230
Cl °/₀. . .	29,0	28,4	28,5

Quatrième série.

Avec les alcools les moins purs Exp. 210 (132 gr.), auxquels on avait ajouté 40 gr. d'un autre échantillon. Brut 186 gr. que l'on dessèche avec un peu de sodium (thermomètre vérifié II, P. 761mm) : Exp. 228bis.

a)	-109° . . .	8 gr.				
b)	109 -111 . . .	8				
c)	111,0-111,8 . . .	19				
d)	111,8-112,6 . . .	109	Cong. 7°8	Subst.	0,4680	
e)	112,6-113,0 . . .	23		Agcl.	0,5631	Calc.
				Cl °/₀	29,76	29,45
f)	Rés. . . .	8				

Purification du chlorure.

On a réuni les différents chlorures suivants : Exp. 228ter.

347 gr. (Exp. 226 1c) traités par Na en présence de l'eau comme il sera dit plus loin (Exp. 322) ont donné dans les résidus Éb. 111°9-113°0, 166 gr.

223 gr. (Exp. 226 III *c*) après traitement semblable 112°2-113°2, 122 gr.

106 gr. (Exp. 226 II*d*).

131 gr. de Exp. 228bis *d* + *e*.

Rectification avec le thermomètre vérifié II, P. 18° = 768^mm^ :

-111°8 . . .	28 gr.	Cong.
111,8-112,2 . . .	114	-9°5
112,2-112,6 . . .	229	-6°6 an. I
112,6-112,8 . . .	127	-5°8 an. II
Rés. . . .	47	

Analyses.	I.	II.
Substance	0,4433	0,4256
HgCl.	0,5176	0,5004
Cl °/o.	28,88	29,11

CHAPITRE IV.

Déshydratation de l'alcool pinacolique.

Nous rangeons sous cette rubrique les expériences que nous avons faites en vue d'enlever les acides hologénés aux éthers bromhydrique et chlorhydrique de l'alcool.

Sans compter l'expérience sommaire de Friedel indiquée dans notre introduction, rappelons que M. Couturier, faisant agir la potasse alcoolique sur le bromure pinacolique, a obtenu deux carbures :

1° Le tétraméthyl-éthylène ;

2° Un isomère que nous appellerons carbure de Couturier, et qui a été considéré par lui, à tort, comme répondant à la formule $(CH^3)^3.C.CH:CH^2$.

Certaines observations nous avaient montré que les déshydratants secs agissent pour donner une double liaison latérale. C'est le cas notamment pour la production du produit d'Eltekow (*), obtenu par KOH solide auquel nous attribuons hypothétiquement la constitution suivante :

$$(CH^3)^2.C(HO).CCl(CH^3)^2 = HCl + (CH^3)^2.C(OH).C\lessgtr{}^{CH^3}_{CH^2},$$

(*) Nous n'avons pas cru devoir rendre un compte précis, dans ce mémoire, des essais que nous avons exécutés en vue de vérifier la production d'oxyde de tétraméthyl-éthylène annoncée par M. Eltekow. Nous avons obtenu dans différentes séries d'expériences le corps annoncé par lui, soit en opérant sur le produit d'addition de HClO sur le tétraméthyl-éthylène, soit en traitant de la même manière par KOH la monochlor-

tandis qu'avec une solution alcaline on obtient principalement la pinacoline :

$$(CH^3)^2 . C - C (CH^3)^2 .$$
$$\underbrace{\qquad}_{O}$$

C'est le cas également du bromure de tétraméthyl-éthylène qui donne, suivant le cas et conformément à la concentration des solutions, l'une des deux réactions suivantes :

$$(CH^3)^2 . CBr . CBr(CH^3)^2 = Br^2 + (CH^3)^2 . C = C(CH^3)^2$$
$$(CH^3)^2 . CBr . CBr(CH^3)^2 = 2HBr + {CH^2 \atop CH^3} > C - C < {CH^2 \atop CH^3} .$$

Dès le début de nos recherches, nous avions reconnu que le carbure de Couturier était un composé symétrique ; cela nous amenait, après avoir constaté que son bromhydrate est identique au bromure de l'alcool pinacolique, à lui attribuer la constitution $(CH^3)^2 . CH . C < {CH^2 \atop CH^3}$ seule compatible avec les faits.

De là le rapprochement que nous avions conçu avec les deux réactions précédentes et les essais que nous avons tentés en vue de préparer :

1° Par *solution* alcaline ou neutre le tétraméthyl-éthylène *pur ;*

2° Par KOH sec le carbure de Couturier pur.

Disons de suite que, si nos expériences apportent certaines améliorations à la pureté des produits tels qu'ils étaient connus antérieurement, nous n'avons pu dégager l'individualité de l'un ni de l'autre de ces deux carbures, et qu'ils ne paraissent même pas susceptibles d'exister à l'état de pureté.

---

hydrine $(CH^3)^2 . CCl . COH(CH^3)^2$ décrite par Friedel. Le produit décrit par le savant russe ne peut être obtenu que dans de faibles rendements ; bien rectifié et bouillant dans les environs de 100°, il ne donne pas de réaction énergique avec l'eau, et nous n'avons pu produire par cet agent de la pinacone ; traité par le chlorure d'acétyle, il a donné un liquide à odeur éthérée très nette.

§ 1. — Action de l'eau et des solutions alcalines sur les éthers haloïdes de l'alcool pinacolique. — Préparation du tétraméthyl-éthylène.

A. — *Traitement du bromure.*

Nous avons à nous occuper ici des différents moyens que nous avons utilisés pour enlever HBr à l'éther bromhydrique de l'alcool pinacolique.

Nous traiterons d'abord de l'action de la chaleur seule principalement sur le produit humide. Ces expériences n'ont que l'importance d'essais et sont postérieures en date à celles que nous avons faites relativement à l'action des solutions alcalines et de l'eau ; elles prouvent cependant que, *en solution acide,* le bromure de l'alcool ne donne pas de combinaison dissymétrique, fait qui sera intéressant pour consolidèr nos conclusions sur la constitution de l'alcool.

Puis nous nous occuperons de l'action des solutions aqueuses. Avant d'en arriver à l'emploi pur et simple d'une solution d'alcali caustique, imbu des idées en cours sur l'isomérisation par les alcalis, nous avions jugé plus prudent de nous adresser à l'eau en présence d'une base insoluble ou peu soluble, capable de neutraliser à tout instant la solution. Le meilleur agent de neutralisation nous paraît être la magnésie : c'est celui dont nous avons usé. Cependant nous n'avons pas dès l'abord fixé notre choix, et il y a peut-être quelque intérêt à dire ce qui l'a déterminé.

25 gr. de bromure et le produit bien lavé de la précipitation Exp. 230.
de 25 gr. NO^3Ag, trois heures au bain-marie, nous ont donné principalement un produit bouillant à 70-73° que nous n'eûmes pas de peine à identifier avec le tétraméthyl-éthylène, puis un produit bouillant vers 120-125°. Cependant la proportion de cette dernière fraction était tellement faible, que nous dûmes nous décider à mettre en œuvre des quantités notables de bromure ; force nous fut donc de choisir un oxyde mòins coûteux.

Notre choix s'arrêta sur l'oxyde mercurique; après nous être assuré que son action dans ce cas était parfaitement comparable à celle de l'oxyde d'argent, nous mîmes en œuvre des quantités de bromure comparables à celles que nous avons mises en œuvre plus tard avec la magnésie. Nous espérions isoler ainsi, à côté des carbures de déshydratation de l'alcool pinacolique, l'alcool isomérique $(CH^3)^3.C.CH(OH).CH^3$ nécessairement plus stable comme tel; mais nous nous heurtâmes à des difficultés qui nous contraignirent à diriger nos recherches dans un autre sens.

La difficulté principale vient de ce qu'il se forme de l'oxyde mercureux. Cette réduction se fait-elle par l'oxydation de l'alcool tertiaire ou secondaire qui serait réellement formé, ou bien le bromure que nous avons employé à cette époque de nos recherches contenait-il de l'alcool? Il ne nous est pas possible de répondre à ces questions. Toujours est-il que ce phénomène d'oxydation, produisant de la pinacoline, rend vraiment impossible l'étude de la petite quantité de résidu bouillant au-dessus de 100°, et qui est censé contenir l'alcool secondaire ou son bromure.

Espérant toujours isoler comme tel l'alcool secondaire pour confirmer certaines expériences heureuses où nous avions obtenu une petite quantité d'un produit non chloré bouillant vers 125°, nous avons continué avec l'oxyde de plomb. Cette longue série de recherches nous a encore conduit à un mélange contenant de la pinacoline.

Devant ces difficultés insurmontables nous nous sommes décidé à abandonner la poursuite de l'alcool secondaire comme tel et nous avons fixé notre choix sur la magnésie en présence de l'eau. Dans l'intervalle nos méthodes de préparation de l'alcool pinacolique et de son bromure s'étaient perfectionnées, et peut-être devons-nous à cette circonstance seule la netteté de nos résultats avec ce nouvel agent.

Enfin les idées que nous avions adoptées dès le début de nos recherches sur l'action isomérisante des alcalis ayant été reconnues non fondées, nous nous sommes servi, pour faire

l'étude du bromure, d'une solution d'alcali caustique qui est peut-être, somme toute, l'agent le plus simple et le plus sûr en vue d'isoler le composé dissymétrique que pourrait contenir le bromure de l'alcool pinacolique.

1° *Action de la chaleur seule sur le bromure humide.* — Lorsqu'on soumet à la distillation le bromure de l'alcool pinacolique bien sec et exempt d'alcool, il se manifeste, au commencement de la distillation, un très fort dégagement d'acide, puis le dégagement devient beaucoup moins important tandis que la distillation continue. Le produit ayant subi une première fois l'action de la chaleur, se comporte de même à une seconde rectification. La température à laquelle se manifeste la dissociation de $C^6H^{13}Br^2$ en C^6H^{12} et HBr est donc trop près du point d'ébullition de C^6H^{12} pour que la chaleur seule suffise à obtenir ce carbure pratiquement.

Il en est autrement si le bromure est humide, et nous avons pu, de cette manière, isoler une quantité suffisante de carbure C^6H^{12} pour en faire l'essai (voir Exp. 282, 283).

2° *Traitement en présence de* MgO. — *A*. — Bromure des Exp. 220, 221. Exp. 231.

100 gr. sont chauffés pendant un jour à reflux avec 500 c. c. d'eau et 25 gr. MgO. On distille à la vapeur.

1758 gr. de bromure ont donné de cette manière après décantation et dessiccation par CO^3K^2 :

Dist.	I.	II.	
Origine. . . .		I*b*	
a) 70 - 80°. .	460 gr.	70 - 80°. . .	75 gr.
b) 80 - 100 . .	155	Rés . . .	80
c) Rés. . .	300		

Les Rés. I, soumis à un second traitement semblable, ont donné :

70 - 80°	55 gr.
80 - 110	40
110 - 120	17
120 - 130	37
130 - 135	15
Rés.	10

EXP. 232. Toutes les fractions de cette rectification, sauf la première, augmentées du Rés. II, ont été traitées par un excès de Ag^2O fraîchement précipité et parfaitement lavé ; on a chauffé pendant deux jours au bain-marie à reflux avec un excès d'eau, puis distillé à la vapeur, séché à CO^3K^2, et rectifié :

a)	65 - 80°.	. . . .	34 gr.
b)	80 - 100.	. . . .	15
c)	100 - 120.	. . . .	4
d)	120 - 131.	. . . .	22
e)	131 - 135.	. . . .	18
f)	135.	. . . .	4
g)	Rés.	. . . .	17, à point d'ébullition beaucoup plus élevé.

Cette distillation se fait sans le moindre dégagement d'acide, même pour la fraction *bromée* 120-135°. Cette particularité remarquable s'observe chaque fois que l'on hydrolyse au delà d'une certaine limite l'éther bromhydrique dont nous nous occupons.

Nous avions pensé, sans cependant donner à l'observation qui précède une importance qu'elle ne mérite peut-être pas, et la rapprochant de ce fait que $(CH^3)^3 . C . CHBr . CH^3$ bout sans aucune décomposition, que le résidu contenait ce dernier bromure. Malheureusement, dépourvus à cette époque de toute méthode précise et sûre, nous avons perdu ce précieux échantillon en essais infructueux.

Le tétraméthyl-éthylène, produit principal de Exp. 231, sera repris plus loin, Exp. 262.

EXP. 233. *B*. — On opère de la même manière que Exp. 231 en mettant en œuvre 1830 gr. de bromure (Exp. 223). Produit brut bien sec, 1088 gr.

a)	- 80°	. . . . .	504 gr.
b)	80 - 100	. . . . .	189
c)	Rés.	. . . . .	385

EXP. 234. Ce résidu soumis à plusieurs traitements par $CaCl^2$, puis par

le sodium (*) a été redistillé une seconde fois; on recueille, sous 100°, 90 gr. de produit humide qui, après traitement par $CaCl^2$ puis KOH past., est rectifié :

a)	− 80°	47 gr.
b)	80 − 100	5
c)	100 − 135	34

Le résidu de Exp. 233 réduit à 237 gr. (**), soumis à un second traitement par MgO, a donné brut 152 gr. : Exp. 235.

a)	− 100°	59 gr.
b)	100 − 120	15
c)	120 − 136	67
d)	Rés.	12

La fraction *c* titrant 43,2 °/₀ de brome ($C^6H^{13}Br$ = 48 °/₀), additionnée de Br (5 gr. : 5 gr.) en présence d'un grain de chlorure d'aluminium, n'a pas donné la réaction des carbures acétyléniques par la solution alcoolique de nitrate d'argent, après l'action de la potasse alcoolique. Dans les mêmes conditions, le bromure d'addition $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ a donné un précipité en masse. Cette fraction sera examinée ultérieurement (Exp. 343bis). Exp. 236.

La rectification du tétraméthyl-éthylène, produit principal de Exp. 233, donnera ultérieurement (Exp. 264) trois résidus (43 + 31 + 7 gr.); ceux-ci, ajoutés à Exp. 235*b* (15 gr.), sont rectifiés comme suit : Exp. 237.

a)	− 110°. . . .	48 gr.	aq.	réuni à Exp. 234*b* (5 gr.)
b)	110 − 130	53		réuni à Exp. 234*c* (34 gr.)
	Rés.	négligeable.		

Le produit Exp. 237*b* est redistillé : Exp. 238.

a)	− 110°	25 aq.
b)	110 − 120	16
c)	120 − 130	37 gr. (***)
d)	Rés.	5

(*) Ce traitement par le sodium, que nous avons abandonné dans la suite de nos recherches, a absorbé une certaine quantité de substance.
(**) Voir la note précédente.
(***) Voir plus loin, Exp. 259.

Un échantillon de 5 gr. de la fraction *c* (Exp. 238), traité par son poids de brome, n'a pas donné la réaction avec le réactif de Béhal après action de KOH alc. Le reste a été traité par l'acétate (Exp. 259) (*). Voir aussi Exp. 344.

3° *Traitement par une solution de potasse caustique. A.* —
EXP. 239. 1260 gr. de bromure obtenu avec de l'alcool pur ont été traités par l'alcali dans la proportion suivante : bromure 165 gr. KOH pure 65 gr., eau 300. On chauffe une demi-journée au bain-marie, on distille à la vapeur d'eau, puis on rectifie; le résidu a été soumis à un second traitement identique. Le total des rectifications a donné :

a)	- 70°	24 gr.
b)	70 - 75	459
c)	80 - 100	3
d)	100 - 130	9
e)	130 - 135	40
f)	Rés. divers	15 + 12 + 19 + 20.

Nous examinerons plus loin (Exp. 340) la fraction *e* de ces rectifications.

EXP. 240. *B.* — Autre série dans les mêmes conditions :

Hydrolyses.	I.	II.	III.
Bromure mis en œuvre	1923	622	252
Origine	Exp. 225	Rés. I.	Rés. II.
- 80°	656	186	35
Rés.	622	252	178
Retrouvé (**)	1934	624	248

(*) Nous supposions à ce moment que le bromure secondaire n'était pas attaqué par l'acétate sous la pression ordinaire; au contraire, il est probable qu'il donne exclusivement C^6H^{12} dans ces conditions. Nous aurions dû exécuter les essais des produits de Exp. 238 par l'acétate sous pression.

(**) En calculant le produit - 80° comme C^6H^{12} et le résidu comme $C^6H^{13}Br$.

Le résidu Exp. 240 III, desséché pendant plusieurs semaines sur $CaCl^2$ puis deux jours KOH past. : Exp. 243.

a)	-129°. . . .	12 gr.	
b)	129-135	140	Subst. 0,2768 AgBr. 0,2940 Br. °/o 44,7
c)	Rés..	19	sans fumer.

Voir la suite des essais Exp. 341.

B. — *Traitement du chlorure.*

L'action de l'eau en présence de magnésie et celle de la potasse aqueuse diluée paraissent être les mêmes, que l'on agisse sur le chlorure ou sur le bromure de l'alcool pinacolique.

1° *Par la potasse diluée.* — 318 gr. de chlorure sont traités, en trois ballons, à reflux, par 1310 c. c. de potasse binormale. On a chauffé pendant trois jours à 110°, distillé à la vapeur d'eau, puis rectifié : Exp. 244.

a)	- 70°.	1 gr.
b)	70 - 80	75
c)	80 - 100	35
d)	100 - 114	58
e)	Rés.	7

Seconde rectification de la fraction *b* : Exp. 245.

-71°.	10 gr. (*)
71 - 75	57
Rés.	2

(*) Indice de Brome :

Substance.	0,2722	
Brome	0,6362	
Hyposulfite $\frac{N}{10}$	10cc2 = Br. 0,0872 gr.	
Br. absorbé	0,5490	°/o trouvé 202
Br. calculé	0,5185	Calc. 190

2° *Traitement par* MgO. — Dans les proportions qui ont été indiquées pour le bromure, mais en chauffant au bain-marie deux jours en flacon fermé :

Exp. 246.

Opérations.	I.	II.	III.
Poids de chlorure mis en œuvre.	93 gr.	67	104
a) 70 - 80°	22 gr. (*a* + *b*)	12 gr.	22 gr.
b) 80 - 100		2	14
c) 100 - 114	|	15	|
d) Rés.	37	4	34

Exp. 247. La rectification des fractions Exp. 246, I (*a* + *b*), II*a* et III*a*, a donné :

-71°	12 gr.
71 - 77	40
Rés.	12

Exp. 248. *Examen du résidu d'hydrolyse.* — Le chlorure non attaqué de différentes opérations de ce genre est rectifié (thermomètre vérifié II, P. à 18° = 755^{mm}) :

a)	-110°4	28 gr.
b)	110°4 - 111°8	205
c)	Rés. . . .	35

La fraction *b* Exp. 248 ne se congèle pas à -15° ; cependant ce fait semble devoir être mis sur le compte non d'une isomérisation, mais d'une impureté due probablement à l'alcool contenu dans le chlorure primitif que nous n'avions pas pris soin d'analyser. Soumis à une nouvelle rectification, il a accusé Cl °/₀ 25,6, mais après des lavages à HCl suivis de lavages à l'eau et de rectification, il a donné 28,6 °/₀, tandis que le point de congélation s'est fixé à -14°6, puis, après une nouvelle rectification, à -13°2.

§ 2. — ACTION DE LA POTASSE SÈCHE SUR LES ÉTHERS HALOÏDES DE L'ALCOOL PINACOLIQUE. — PRÉPARATION DU CARBURE DE COUTURIER.

A. — *Traitement du bromure.*

Les différentes opérations dont nous allons donner le détail ont été exécutées en chauffant ensemble, à reflux, au bain d'huile, pendant le temps indiqué, le bromure pur ou résiduel avec 1 kil. (Op. V = 500 gr.) de potasse pure en poudre telle que la livre le commerce. Le ballon contenant le mélange pour les opérations I et II a été chauffé d'avance à 150° pendant une heure, puis on y a introduit le liquide. EXP. 249.

La température de chauffe est 150° pour toutes les expériences. On distille au bain d'huile jusque 200° dans le même ballon et sans déphlegmateur; on rectifie ensuite :

Opérations.	I.	II	III.	II' et III'.	IV.	V.
Poids du bromure.	315	350	350	(**)	350	160
Origine	Exp. diverses et 222 (*).	Exp. 222 pur.	Exp. 222 pur.		Rés. II et III et 35 gr. autres.	Rés. I, II' III' IV et 70 gr. autre bromure pur.
Chauffe	2 heures	1 heure	1 heure		2 heures	2 jours.
Produit brut . .	155	270	235	180	200	
a) - 67° .	71 gr.			110 gr	82 gr.	
b) 67 - 70. .	41	68 gr. (a–c)	112 gr.	14		21 gr.
c 70 - 76. .	47			17	52	25
d) 76 - 100. .					7	
e) Rés.	21	200	116	28	45	voir suite.

(*) Les produits moins purs de Exp. 222 traités à nouveau par HBr, etc.

(**) Ces op. II et III renseignent une simple distillation nouvelle des têtes recueillies dans les op. II et III.

La rectification de V a été continuée dans le même appareil :

80 - 120°.	6 gr.
120 - 130	2
130 - 131	40
Rés.	5

Examen de produits bouillant à 70-75°. — 41 gr. :

- 70°.	10 gr.
70 - 75	20
Rés.	6

Ceci prouve que la fraction primitive 70-75° ne pouvait être un mélange du carbure de Couturier et de produit non attaqué. Il doit contenir un autre carbure tel que le tétraméthyl-éthylène.

Donc, au total,

Bromure	1015 gr.
	35
	70

ont donné :

a)	- 67°.	263 gr.
b)	67 - 70	86
c)	70 - 75	111
d)	75 - 120	13
e)	120 - 130	2
f)	130 - 131	40
g)	Rés.	5

Nous retrouvons l'essai de la fraction *f* à Exp. 338.

B. — *Traitement du chlorure.*

Exp. 250. Le chlorure obtenu Exp. 228[ter], total pesé 510 gr., est divisé en deux ballons contenant chacun 1000 gr. KOH pulv. et chauffé au bain d'huile un jour à 150° à reflux. On distille jusque 200° dans le même ballon sans déphlegmateur.

Le produit séché à $CaCl^2$ a donné : Exp. 251

a)	- 70° . . .	21 gr.
b)	70 - 78 . . .	63
c)	Rés. . . .	324

La distillation a dû être arrêtée à cause des fumées abondantes qui se produisaient; on a ajouté au produit froid 4 gr. de sodium et recommencé le fractionnement : Exp. 252.

a)	- 106° . . .	79 gr.	
b)	106 - 113 . . .	199	fume très peu.
c)	Rés. . .	30	

229 gr. + 1 kil. KOH pulv. deux jours et demi à 150°. On distille sans déphlegmateur au bain d'huile; brut 154 gr.; puis on rectifie : Exp. 253.

a)	- 70° . . .	40 gr.
b)	70 - 85 . . .	10
c)	85 - 100 . . .	24
d)	100 - 112 . . .	71
e)	Rés	3

Les 71 gr. (Exp. 253 *d*) + 300 gr. KOH pulv. deux jours et demi à 150°. Brut 43 gr.; après dessiccation sur $CaCl^2$ puis KOH past. : Exp. 254.

a)	- 70° . . .	26 gr.
b)	70 - 110 . . .	2
c)	110 - 112 . . .	6
d)	Rés. . . .	2

Exp. 255.

Rectifications.	I.		II.	
Poids. . .	73		79	
Origine .	Exp. 251 *b* — 253 *b*		Exp. 252 *a*	
- 70°. . . .	29 gr.		- 80° . . .	30 gr.
70 - 80	17		80 - 110. . . .	5
Rés.	20		110 - 112. . . .	34
			Rés. . . .	8

Exp. 255bis. Ces expériences 250-255, complétées par la rectification des résidus réunis, peuvent se résumer comme suit :

Chlorure mis en œuvre	. .	510 gr.
a)	- 70° . . .	120 gr.
b)	70 - 85 . . .	33
c)	85 - 105 . . .	29
d)	105 - 112 . . .	54
e)	Rés. . . .	11

On voit que, même en calculant comme carbure tout le produit distillé sous 105°, on arrive à un total de chlorure de 337 gr. au lieu de 510 gr. mis en œuvre. Ces pertes considérables peuvent peut-être s'expliquer par les distillations exécutées en présence d'un grand excès de potasse en poudre (3 $^1/_2$ kil.).

Cependant la potasse que nous avons employée n'était pas absolument séchée et il a toujours distillé un peu d'eau avec les produits de la réaction; dans ces conditions, il est difficile d'admettre que, s'il s'est formé de l'alcool pinacolique, il ait été rétenu complètement dans le ballon avec l'excès de KOH.

Or l'essai du chlorure non attaqué prouve qu'il est exempt d'alcool.

Exp. 256.

	I.	II.		
	54 gr. (*)	37 gr.		
		P. 765mm; therm. vér. II.		
- 111°0 . . .	7 gr.			
111°0 - 112,0 . . .	37 (ensemble)	10 gr.	Cong. - 11°6	Subst. 0,3506 AgCl 0,4158 Cl % 29,3
112,0 - 112,5 . . .		25		
Rés. . . .	4	2		

Dans ces conditions, il paraît probable que, a part les produits beaucoup moins volatils qui pourraient prendre naissance, le carbure de Couturier accompagné de tétraméthyl-

---

(*) Origine Exp. 255bis *d*.

éthylène est le seul produit important de l'action de KOH sec sur le chlorure de l'alcool pinacolique.

§ 3. — Action de l'acétate de potasse a sec.

A. — *Traitement du bromure.*

Le bromure traité a été obtenu au moyen d'alcool assez pur Exp. 224. On chauffe à reflux sur une toile métallique, pendant huit heures, puis on distille jusqu'à fusion de l'acétate. Le produit distillé est lavé à l'eau et séché, puis rectifié comme suit : Exp. 257.

Opérations.	I.	II.	III	IV.
Poids des bromures	120 gr.	120 gr.	120 gr.	132 gr.
Acétate.	200	200	200	200
– 80° . . .	42 gr.	45 gr.	45 gr.	52 gr.
80 – 100 . . .	0	1/2	1	2
Rés. . . .	16	10	10	8

Tous les résidus traités de la même manière par leur poids d'acétate ont donné : Exp. 258.

a)	– 90° . . .	2 gr.	
b)	90 – 120 . . .	1	
c)	120 – 130 . . .	12 (*)	Subst. 0,3351 AgCl 0,2573 Br % 32
d)	Rés. . . .	9 (*)	

Reprenons maintenant le bromure non attaqué par hydrolyse au moyen de MgO. Exp. 259.

On fait bouillir à reflux avec l'acétate en chauffant sur une

(*) Voir plus loin Exp. 345.

toile métallique, puis on distille au bain d'huile tant qu'il passe du liquide :

	I.	II.
Poids mis en œuvre . .	35 gr.	41 gr.
Origine	Exp. 238, *c*	Exp. 238, *a* et *b*
Acétate	50 gr.	60 gr
Distillé brut.	21	
a) - 80° . . .	8 gr.	10 gr.
b) 80-100. . . .	0	3
c) 100-110. . .	2	
d) 110-120. . . .	7	10
c) Rés. . . .	2	1

Conclusions. — L'action de l'acétate de potasse sur le bromure de l'alcool pinacolique donne presque exclusivement le tétraméthyl-éthylène (accompagné de carbure de Couturier). Comme on le voit (Exp. 258 et 259), le résidu non attaqué résiste mieux à une seconde expérience que le bromure primitif. Nous reviendrons sur ce fait, le plus délicat de l'histoire de l'alcool pinacolique.

B. — *Traitement du chlorure.*

Exp. 260. 50 gr. de chlorure (cong. -5°8) obtenu par HCl sur l'alcool pur, ont été divisés en deux tubes scellés contenant chacun 40 gr. d'acétate fondu ; on chauffe deux jours à 200°, et on recueille par décantation après traitement par l'eau 30 gr., que l'on rectifie :

- 73° . . .	23 gr.	(le ballon est sec à cette température).
Rés. . . .	3	

Exp. 261. Chlorure obtenu par HCl sur le tétraméthyl-éthylène.

Celui-ci provenait de l'action de l'acétate sur $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ (Exp. 321 *c*).

25 gr. $C^6H^{13}Cl$.

40 gr. acétate. Deux tubes semblables. Un jour à 200° :

a)	- 90° . . .	24 gr.
b)	90 - 112 . . .	5
c)	Rés. . . .	3

§ 4. — Conclusions.

La déshydratation de l'alcool pinacolique peut s'opérer par deux réactions parallèles. Il est facile de voir, même avec les résultats précédents, lesquels ne doivent être complétés que dans les chapitres qui vont suivre, que l'eau en présence d'une base donne des résultats nettement différents de ceux que fournit la potasse sèche. Comparer à ce point de vue Exp. 239 (bromure par KOH dil.), Exp. 244 (chlorure sur alcali dilué) à Exp. 249 (bromure sur KOH sec) et Exp. 255bis (chlorure sur KOH sec). Nous aurons à nous occuper ultérieurement de ces deux carbures dont l'un est le tétraméthyl-éthylène, l'autre le carbure de Couturier; nous établirons que tous deux sont de type symétrique. Par conséquent, pour l'étude de la constitution de l'alcool pinacolique, il n'y a guère d'intérêt à les séparer. La présence du carbure de Couturier, celle du tétraméthyl-éthylène ont une seule et même signification à ce point de vue.

Remarquons que l'hydrolyse de ces éthers se manifeste, non par la fixation de (OH), mais par simple départ d'acide, et que ce résultat s'accorde parfaitement avec la constitution d'alcool tertiaire que Friedel avait attribuée à l'alcool pinacolique. L'action de l'acétate sur le chlorure et le bromure est particulièrement significative.

Quels sont les produits qui accompagnent les deux carbures C^6H^{12} dans la déshydratation de l'alcool pinacolique?

Cette question sera traitée au chapitre IX. Faisons seulement quelques remarques en ce qui concerne le chlorure. Exp. 256 semble indiquer que le chlorure non attaqué par KOH serait identique au chlorure mis en œuvre; si une proposition de ce genre pouvait être rigoureusement démontrée, elle établirait que la réaction incomplète est la représentation fidèle de ce que serait la réaction complète. Cependant, il faudrait être certain d'avoir recueilli tous les produits de la réaction. Or il y a ici une cause d'erreur grave, puisque la potasse peut avoir retenu des produits, principalement ceux *à fonctions alcooliques* et à point d'ébullition élevé.

Les résultats de l'action des solutions aqueuses sur le chlorure paraissent un peu différents. Nous avons souvent remarqué que l'hydrolyse incomplète donne un chlorure résiduel incongélable même à -15°. Dans Exp. 248 il y avait quelques imperfections qui nous ont empêché d'en tirer des conclusions. L'hydrolyse du chlorure pur donne-t-elle naissance à de petites quantités d'alcool? Il y aurait un certain intérêt à résoudre cette question, mais l'action du chlorure sur l'eau n'est pas assez profonde pour en permettre une solution pratique; en outre, la préparation du chlorure rigoureusement pur est toujours une opération très délicate. Pour ces raisons nous avons dirigé plutôt nos recherches sur le bromure correspondant; bien que beaucoup facilitées avec l'éther bromhydrique, elles ont encore été pour nous la source de très grandes difficultés.

CHAPITRE V.

Le tétraméthyl-éthylène et ses dérivés.

Rappelons que le tétraméthyl-éthylène s'obtient par l'action du bromure de l'alcool pinacolique sur les différents agents qui suivent :

1° La chaleur ;
2° L'eau en présence de MgO, KOH, etc. ;
3° L'acétate de potasse ;
4° La potasse solide en excès (produit secondaire).

§ 1. — Rectification du carbure.

1° *Mélange obtenu par* MgO. Série *A*. *Carbure provenant de Exp.* **231**. — Les trois fractions 70-80° de cette expérience ont été redistillées : Exp. 262.

a)	70 - 75°. . .	470 gr.
b)	75 - 85 . . .	50 (humide).
c)	Rés. . .	80

Les distillations suivantes ont été faites au thermomètre Anschütz $^1/_5$: Exp. 263.

Dist.	I.		II.		III.		IV.		V.	
Poids .	470		362		247		82		205	
Origine.	Exp. 262*a*		Exp. 263 I*c*.		Exp. 263 II*c*.		Têtes $^{+}$ des dist. I, II, III.		Queues $^{++}$ des dist. I, II, III, IV. et Exp. 262*b*	
P à 15°.	752		750		750		768		768	
a)	-64°	q.q. gtt.	-67°5	19^{+} gr.			-68°	28 gr.		
b)	-69	16^{+} gr.	-69,5	25^{+}	-70	22^{+} gr.	-70	15		
c)	-72,6	362	-72,0	247	-72°2	182	-73	22	-74°	135 gr.
d)	-74	63^{++}	-73,0	67^{++}	-73,0	27^{++}		|	-75	62
e)	Rés.	27	Rés.	4	Rés.	8^{++}	Rés.	15^{++}	Rés.	10

SÉRIE *B*. — **Carbure provenant d'autres expériences similaires :**

EXP. 264.

Dist.	I.	II.	III.	IV.
Poids. . . .	234	627	70	97
Origine . . .	Exp. 233*b*, 234*a*	I*c*, Exp. 233*a*,	I*d*, II*e*	II*c*, III*c*
a) 70° .	|	85 gr.	|	|
b) 70 - 75 .	|	448	|	66 gr.
c) 75 - 80 .	132 gr.	59	38 gr.	21
d) 80 - 100 .	50 aq.	|	0	|
e) Rés. .	43	24	31	7

EXP. 265.

Dist.	I.	II.	III.
Poids	515	188	107
Origine	Exp. 264 II*b* et IV*b*	I*c*	I*b* Exp. 264 II*a*
P. à 19°	755mm5	761	755,5
a) - 65° . .			9 (*)
b) 65 - 70 . .	21 aq.	56	30
c) 70 - 71,5 . .	188	49	37
d) 72,8 . .	250	57 (**)	|
e) 73,6 . .	(250)	|	|
f) Rés.	47	25	26

2° *Mélange obtenu par* KOH *dil.* — Les 459 gr. (Éb. 70-75°

(*) Indices de brome :

	(*)	(**)
Substance. . . .	0,3361	0,3653
Brome pesé . . .	0,8467	1,09
Hyposulfite . . .	16,6 c. c.	39,1 c. c.
Brome absorbé . .	0,6840	0,709
Brome théorique .	0,640	0,696
Br. °/o trouvé . .	203	190
Calc.	190	

Exp. 239 *b*) ont été rectifiés comme suit (thermomètre vérifié I) :

Dist.	I.		II.		III.		Exp. 266.
Poids .	459		344		277		
Origine.	Exp. 239 *b*		Exp. 266 I*c*		Exp. 266 II*c*		
P. à 18°.	744		744		764,5		
a)	−69°6	55 gr.	−69°6	26 gr.	−70°6	16 gr.	
b)					−71,4	62 (**)	
c)	−73	344	−72,4	277 (*)	−72,0	61	
d)					−72,6	49	
e)					−73,2	47 (***)	
f) Rés.		48	Rés.	36	Rés.	35	

3° *Mélange obtenu par l'acétate.* Série *A*. — Le mélange de tous les produits de têtes que l'on avait recueilli par l'action de l'acétate fondu, tant sur les chlorure et bromure de Exp. 267.

(*) Indice de brome de cet échantillon :
1000 c. c. hypos. = 15,556 I ou 9,799 Br., le brome utilisé titre 99,75 %.

Carbure.	0,3706	0,4094	0,2905	0,4279
Brome pesé	0,9375	1,3248	1,2755	1,7678
Calc. ou Br. pur . . .	0,935	1,3215	1,2723	1,7634
Hyposulfite	20 c. c.	55,1 c. c.	74,3 c. c.	94,3 c. c.
Soit en Br	0,196	0,5399	0,7280	0,924
Br. utilisé	0,739	0,7815	0,5475	0,8394
Br. %	199,2	190,9	188,5	196

Calc. % 190,5.

(***) Picn. V vide. . .	0,0916	(**) Picn. IV vide. . .	1,31665
» + Eau à 0°. .	50,2340	» + Eau à 0° .	51,49335
» + Subst à 0° .	36,9879	» + Subst à 0°.	37,9969
Dens.. . .	0,7358	Dens. . .	0,7310

l'alcool pinacolique que sur le produit d'addition de HBr à $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$, ont été rectifiés comme suit :

a)	-65°	. . .	10 gr.
b)	65-75	. . .	95
c)	Rés.	. . .	11

Exp. 268. Série *B*. — Toutes les têtes provenant de l'action de l'acétate sur les bromhydrines du tétraméthyl-éthylène et du carbure de Couturier (Exp. 301) ont été réunies et rectifiées comme suit :

a)	-68°	. . .	3 gr.
b)	68-75	. . .	186
c)	Rés.	. . .	2

§ 2. — Bromhydrine du tétraméthyl-éthylène.

A. — *Préparation.*

Exp. 269. 1. — 285 gr. de tétraméthyl-éthylène provenant de différentes opérations par HgO, PbO, MgO, et qui avaient été purifiés par rectification, ont donné, après saturation par HBr gazeux (*) à froid, 550 gr. de bromure brut. Ce produit, séché à $CaCl^2$, a donné dans le vide après séparation de 7 gr. de têtes, une masse totale de 465 gr., tandis qu'il reste dans le ballon distillatoire un produit cristallisé et sublimable qui pique effroyablement aux yeux.

Le produit distillé est solide à froid ; on le sépare par fusion en les trois portions suivantes :

250 gr.	. . .	Cong.	7°3
132	. . .		7°2
83	. . .		8°0

(*) HBr n'était pas exempt de Br dans cette expérience.

II. — 182 gr. de tétraméthyl-éthylène (Exp. 263 III*c*), qui constitue le produit le plus pur de ces rectifications, ont donné, par saturation au moyen de HBr exempt de brome libre, 338 gr. de bromure brut lavé et sec. Rectification dans le vide : Exp. 270.

Têtes.	10 gr.	
Masse solide distillée, séparée par fusion en	56	
	60	Cong. 3°9
	178	8°6

Le résidu contient des cristaux qui distillent sous pression ordinaire vers 150° en fumant fortement (*).

III. — 195 gr. du même carbure des queues (Exp. 263 V*c* + *d*), saturés de HBr gazeux exempt de brome libre, ont donné 372 gr. de bromure brut et sec. Rectification dans le vide : Exp. 271.

Têtes	30 gr.	
Masse solide, séparée par fusion en	28 . . .	Cong. 6°0
	173 . . .	9°5
	133 . . .	10°9

Le résidu contient comme précédemment un bromure solide que l'on a distillé dans le vide dans un petit appareil. Analysé par CaO :

Substance . . .	0,5338	
$No^3Ag \frac{N}{2}$	8,7 c. c.	$C^6H^{12}Br^2$
Br. %	65,2	65,57

IV. — 93 gr. de carbure formé de différentes fractions de Exp. 263 plus les fractions *a* + *b* de Exp. 232. [*a* avait été essayé par le brome (**)], ont donné 188 gr. de bromure brut. La rectification dans le vide a donné un résidu solide comme précédemment. Le liquide distillé le moins fusible se congèle à + 6°3. Exp. 272.

V. — Le tétraméthyl-éthylène se forme à côté du carbure de Couturier dans l'action de KOH sec. Les fractions 68 à 80° retirées des mêmes opérations que nous démontrerons plus Exp. 273.

(*) La saturation par HBr avait été faite à l'air libre.

(**) Brome absorbé 185 %; théoriquement 190.

loin avoir donné ce carbure de Couturier (Exp. 292 et autres semblables), et qui sera traité par HBr (Exp. 296), ont été saturées par HBr d'une manière autant que possible comparable à Exp. 296.

127 gr. de carbure ont donné en bromhydrine par distillation dans le vide :

a)	1re fraction.	32 gr.	
b)	2e fraction; par fusion . . .	31	
c)		28	Cong. 6°3
d)		63	7°8
	Rés. crist.	37	

Exp. 274. VI. — Tétraméthyl-éthylène obtenu par l'acétate. On chauffe le carbure en matras scellé avec deux parties de solution concentrée d'acide bromhydrique pendant deux jours.

Opérations.	I.	II.
Carbure . . .	95	186
Origine. . . .	Exp. 267 *b*	Exp. 268 *b*
Produit brut . .	162	310
Dist. (P. ord.) -100°	6	30
Dist. dans le vide.	?	251
Rés.	11 gr.	

Séparation par fusion du bromure II distillé dans le vide :

45 gr.	
56	Cong. 8°3
78	10°3
72	11

B. — *Hydrolyse de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène en présence de* MgO.

Exp. 275.

Opérations.	I.	II.	III.	IV.	V.
Bromure	465 gr.	400 gr.	228 gr. (perte)	129 gr.	132 gr.
Origine. Exp. :	269	270, 271		272	275*b* I, II, III, IV
a) 80° .	106 gr.	114 gr.	53 gr.	43 gr.	68 gr.
b) 80-100	75	57	5	12	20
c) Rés. .	50	43	5	13	36

Rectification de toutes les fractions *a* (Exp. 275) après dessiccation à $CaCl^2$ (thermomètre vérifié I, P. à 15° = 759^{mm}). 370 gr. : Exp. 276.

a)	— 69° . . .	29 gr.
b)	69 — 71 . . .	322
c)	Rés. . . .	20

Toutes les fractions *c*, après dessiccation par $CaCl^2$ puis par KOH : Exp. 277.

a)	— 100° . . .	20 gr.	
b)	100 — 120 . . .	9	
c)	120 — 130 . . .	83	sans fumer.
d)	Rés. . . .	11	

La fraction Exp. 277 *c*, traitée pendant deux heures à reflux à 150°, par 300 gr. KOH pulv., puis distillée au bain d'huile, a donné 39 gr. : Exp. 278.

a)	— 80° . . .	32
b)	Rés. . . .	7

C. — *Action de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène sur KOH sol.*

Le tétraméthyl-éthylène (Éb. 69-71°, Exp. 276 *b*) obtenu avec le bromure régénéré, soumis à une nouvelle saturation par HBr a donné, après traitements convenables, un bromure qui se congélait à 8°6 et 10°0. Exp. 279.

215 gr. de ce dernier, chauffés deux heures à 150° avec 700 gr. KOH pulv. à reflux, ont donné, par distillation au bain d'huile dans le même ballon, sans déphlegmateur, 90 gr., puis 27 gr. : Exp. 280

Exp. 28

Rectifications.	I.	II.
Poids.	90	18
Origine	Exp. 280	Exp. 281 I*b*.
a) 60 — 65° . . .	33 gr.	13 gr.
b) 65 — 70 . . .	18	1
c) 70 — 72 . . .	14	1
d) 72 — 90 . . .	5	1
e) Rés. . . .	20	5

Exp. 282. 366 gr. de tétraméthyl-éthylène de Exp. 266, saturés de HBr, ont été conservés fumant fortement pendant vingt-quatre heures ; on lave soigneusement à l'eau alcaline.

Le produit encore humide a donné, en dégageant HBr :

- 90°.	80 gr. (*)
90 - 105	30
Le résidu distillé dans le vide. .	415
Rés. . .	45

Exp. 284. Les 415 gr. de bromure + 600 gr. KOH pulv. à reflux au bain d'huile, deux heures à 125°, puis distillés jusque 220°; le produit séché à $CaCl^2$ puis KOH past. 182 gr. :

- 65° . . .	23 gr. .
65 - 70 . . .	60
70 - 100 . . .	30
Rés. . .	66

Exp. 285. 602 gr. de tétraméthyl-éthylène (réunion de toutes les fractions de carbure Exp. 264, 265 et Exp. 235*a*) ont été saturés de gaz bromhydrique en deux fractions dont l'une a été perdue. On a lavé, séché à $CaCl^2$ et complété la dessiccation par P^2O^5. On distille sous pression ordinaire :

- 110°. . . .	105 gr.
Rés. . . .	395

Exp. 283. (*) 80 gr. séchés = 75 gr. :

- 50° . . .	0
50 - 60 . . .	4
60 - 70 . . .	8
70 - 80 . .	9
80 - 100 . . .	1
Rés. . .	50

La fraction 50 - 60° + 8 gr. Br. puis KOH alc. à 150°; pas de réaction Ca^2Cl^2.

Celui-ci chauffé deux heures au bain d'huile à 120° avec 600 gr. KOH pulv. a donné par distillation 217 gr. Après dessiccation : Exp. 286.

- 70°	. . .	122 gr.
70 - 80.	. . .	37
80 - 100.	. . .	2
Rés.	. . .	62

Nouveau traitement de ce résidu + le rés. Exp. 284 avec 250 gr. de KOH pulv. Une demi-heure à 200° : Exp. 287.

a)	- 70°	. . .	9 gr.
b)	70 - 80.	. . .	7
c)	80 - 100.	. . .	2
d)	Rés.	. . .	59

Remarquons que le bromure (Exp. 285) n'avait pas été distillé avant l'action de KOH. Ce dernier résidu pourrait donc contenir du bibromure.

D. — *Action de la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène sur l'acétate.*

Les deux bromhydrines obtenues dans les deux opérations Exp. 274 : Exp. 288.

I. Deux tubes contenant chacun 30 gr. + 45 gr. acétate. Quatre heures à 200°. Brut 21 gr.;

II. Huit tubes contenant chacun 15 gr. + 40 gr. acétate. Quatre heures à 200°. Brut 55 gr.

Rectifications.	I.	II.	
a) - 75° . . .	15 gr.	45 gr.	
b) Rés. . . .	4	5	pas d'odeur d'acétate.

47 gr. de Exp. 287*d* sont chauffés à reflux pendant quatre heures avec 80 gr. d'acétate ; on distille au bain d'huile 19 gr. que l'on rectifie : Exp. 288bis

a)	- 80°	. . .	12 gr.
b)	Rés.	. . .	6

§ 3. — La chlorhydrine du tétraméthyl-éthylène.

Exp. 289. 11 gr. de tétraméthyl-éthylène (*) ont été chauffés un jour en matras scellé avec 300 c. c. HCl conc. Brut 44 gr. :

- 107°	. . .	pas une goutte.
107 - 108	. . .	2 ou 3 gouttes.
108 - 113	. . .	*tout.*

Le produit, à une deuxième rectification, bout complètement à 111°8-112°5 et se congèle à -9°; il a une légère odeur piquante. Mis à séjourner sur des pastilles de potasse, il est rectifié (thermomètre vérifié II; P. à 18° = 766mm5) :

- 112°0. . .	2 gr.				
112,0 - 112,6. . .	24	Cong. -8°		Subst.	0,3738
				AgCl.	0,4397
				Cl °/o	29,1
Rés. . .	3				

§ 4. — Conclusions.

Le tétraméthyl-éthylène brut, malgré les résultats apparemment nets d'une distillation grossière, ne peut être considéré comme un individu chimique. Les Exp. 263 à 266 nous paraissent instructives en ce sens. Si certaines démontrent que le produit répond aux données que l'on fournit générale-

---

Exp. 290. (*) 150 gr. de bromure distillé avaient été traités par 450 c. c. de potasse binormale; après un jour à 125° à reflux on rectifie :

I.				II.			
Origine.				Ib.			
a) - 70°. . .	2 gr.			- 70° . .	2 gr.		
b) 70 - 80. . .	71	aq.		70 - 75. . .	41	voir Exp. 289	
c) Rés. . .	20			75 - 120. . .	9	aq.	
				120 - 130. . .	3		
				Rés. . .	4		

ment dans ce genre de travaux, d'autres (notamment 266 III) prouvent combien celles-ci peuvent être dans certains cas illusoires. La densité de deux échantillons de Exp. 266 III en démontre également la dissemblance.

Il paraît vraisemblable, pour ne pas dire certain, que ce tétraméthyl-éthylène contient une proportion plus ou moins forte de carbure de Couturier; l'un se formant par la potasse en solution, l'autre par la potasse sèche, il ne semble pas *a priori* que l'on puisse préparer l'un ou l'autre de ces carbures à l'état de pureté.

Mais le mélange hydrocarboné, que nous avons appelé tétraméthyl-éthylène, ne contient-il pas autre chose que des carbures C^6H^{12}?

Deux raisons pourraient autoriser à croire à la présence de carbures moins hydrogénés : 1° l'indice de brome; 2° la formation d'un bromure solide $C^6H^{12}Br^2$ par action de HBr sur notre tétraméthyl-éthylène, formation que nous avons attribuée à l'action de l'air.

1° On remarquera que l'indice de brome du tétraméthyl-éthylène (Exp. 266, 265, 114 (note), 245) est en général trop fort. S'il était vrai que la méthode utilisée pour les dosages soit rigoureuse, cela pourrait conduire à penser que le carbure contient une petite quantité d'un carbure moins riche en hydrogène que C^6H^{12}. Nous retrouverons la même difficulté à propos du carbure de Couturier.

2° Nous avons attribué la formation de $C^6H^{12}Br^2$, par HBr sur le tétraméthyl-éthylène, à l'oxydation pendant l'opération, oxydation qui ne peut être due à la présence de brome libre. Cependant la présence éventuelle d'un carbure C^6H^{10} n'est pas suffisante pour expliquer la présence des fortes quantités de bibromure que nous avons parfois trouvées.

Mais, quoi qu'il en soit, sans vouloir dire que la présence de C^6H^{10} est probable, nous pouvons constater que les preuves de son absence ne sont pas en voie de se faire. D'ailleurs, la formation de C^6H^{10} aux dépens de $C^6H^{12}Br$ supposé pur ne

serait pas plus difficile à expliquer que celle de $C^6H^{12}Br^2$ par HBr exempt de brome libre sur C^6H^{12}.

Nous avons voulu montrer quelles questions difficiles et délicates nous ont arrêté pendant ces recherches, et si nous ne les avons pas poursuivies plus loin, c'est que des matériaux tels que l'éther bromhydrique ne pouvaient nous conduire au but; d'ailleurs celui-ci, tout intéressant soit-il, ne faisait pas l'objet de nos recherches actuelles.

Laissons donc de côté les difficultés inhérentes à la présence éventuelle de C^6H^{10}; contentons-nous de faire remarquer que le carbure appelé tétraméthyl-éthylène absorbe aisément les acides bromhydrique et chlorhydrique.

La bromhydrine se prépare facilement; la plupart de nos expériences ont été faites en vase ouvert, l'emploi d'un réfrigérant ascendant paraissant inutile. Nous avons attribué à cette circonstance la formation d'un résidu pendant la rectification du bromure. Exp. 274 paraît réunir les meilleures conditions, et c'est sûrement à elles qu'iront nos préférences à l'avenir.

La bromhydrine du tétraméthyl-éthylène a le même point de congélation que le bromure de l'alcool pinacolique; elle se comporte comme lui vis-à-vis de l'eau (en présence de MgO), de KOH sol. et de l'acétate de potasse.

La chlorhydrine du tétraméthyl-éthylène se congèle comme le chlorure de l'alcool pinacolique; elle a sensiblement le même point d'ébullition que lui.

Pour ces raisons, nous sommes autorisé à conclure que, dans les limites de l'acception courante de ce terme, il y a identité entre les chlorhydrine et bromhydrine du tétraméthyl-éthylène et les chlorure et bromure de l'alcool pinacolique.

CHAPITRE VI.

Le carbure de Couturier et ses dérivés.

§ 1. — Purification et caractères.

Carbure bouillant sous 67° obtenu Exp. 249 *a* I, IV, II′ et III′ dont 21 gr. avaient été prélevés pour l'essai par HCl (Exp. 300) (thermomètre vérifié I ; P. à 18° = 744mm) : Exp. 291.

a)	- 59° . . .	34 gr.
b)	59 - 65. . . .	152 (*)
c)	Rés. . . .	52

La distillation de la fraction principale se fait sans aucun arrêt.

Les carbures obtenus par KOH pulv. sur le bromure d'addition (parmi Exp. 282-287) ont été divisés en deux fractions. 206 gr. (60-70°), 58 gr. (70-100°) (thermomètre vérifié I, P. = 753mm5) : Exp. 292.

I.		II.	
Poids mis en œuvre .	206 gr.	58 gr. + 35 gr. (Rés. I)	
- 60° . . .	15 gr.		
60 - 65,6 . . .	124 (**)	- 70° . .	10 gr.
65,6 - 68,0 . . .	21	70 - 80. . .	60
68 - 70 . . .	10	Rés. . .	20
Rés.. . .	35		

(*) Pour la densité de cet échantillon, voir les notes générales à la fin du mémoire.

(**) Indice de brome :

Carbure.	0,4620	0,3711	0,3923
Br. pesé.	1,5038	0,8481	1,1707
Br. pur corr.	1,5000	0,8459	1,1697
Hypos.	49,4 c. c.	8,8 c. c.	36,4 c. c.
Br.	0,4840	0,0862	0,3567
Br. utilisé	1,016	0,7597	0,8110
Br. °/₀ tr.	220	205	207
Calc.	190		

§ 2. — Bromure du carbure de Couturier.

Les carbures Exp. 281*a* (33 + 13 gr.) pesés 44 gr., refroidis dans un mélange de glace et de sel, ont fixé 84 gr. de brome sec sans dégagement d'acide. Le lendemain le produit fume; il se compose d'une masse semi-liquide, incolore, mais contenant quelques gouttes jaunes. Brut, transvasé 125 gr.

Exp. 293. 20 c. c. + deux bâtons de KOH, un jour à 200° en tube scellé, ont donné une masse noire et, à la distillation à la vapeur, quelques gouttes de liquide ne donnant pas la réaction avec Cu^2Cl^2.

Exp. 294. 90 gr., versés dans un mélange de 150 gr. KOH, 200 gr. alcool, 100 gr. d'eau, ont donné immédiatement une réaction assez vive. On chauffe une demi-heure au bain-marie, puis on distille à la vapeur. La rectification donne :

60° . . .	1/2 gr.
60 - 70 . . .	2
70 - 100 . . .	4
135 - 140 . . .	20 gr.

§ 3. — Bromhydrine du carbure de Couturier.

A. — *Fixation de* HBr *par le carbure.*

Exp. 295. I. — Exp. 255bis*a*, 120 gr., auxquels on a ajouté 80 gr. de produits de têtes formés en même temps que le tétraméthyléthylène par la potasse aqueuse, ont été transformés en bromure par HBr.

Le produit distillé dans le vide 282 gr. avait comme point de congélation le plus élevé + 7°3. Après une seconde distillation dans le vide, celui-ci n'a pas changé :

Subst	0,6567	
AgBr	0,7176	Calc.
Br °/o	46,2	48,48.

II. — 267 gr. de carbure de Couturier provenant de Exp. 292 (fractions sous 68°) et d'autres analogues (*), ont été traités par HBr gazeux à 0° en vase ouvert. Le récipient a augmenté de 270 gr. après saturation par l'acide. Après repos de six heures, lavage à l'eau puis à la potasse diluée, dessiccation à $CaCl^2$ puis KOH past., on distille sous la pression ordinaire 61 gr., mais les fumées étant trop abondantes, on continue dans le vide après nouvelle dessiccation, on sépare d'abord 29 gr. *a* puis la fraction suivante est séparée par fusion en : Exp. 296.

b)	62 gr. . .	Cong. 2°8 gr.
c)	52 . . .	5°4
d)	145 . . .	7°9
e)	Résidu crist. . .	35 gr.

B. — *Hydrolyse de la bromhydrine du carbure de Couturier.*

Opérations.		I.	II.	III.
Poids du bromure . . .		150 gr.	80 gr.	79 gr.
Origine		Exp. 295 (**)	Exp. 295 (***)	(I et II) (*c*+*d*)
KOH solution (IV) . . .		150 c. c.	80 c. c.	80 gr.
Distillation à la vapeur brut.		90 gr.	60 gr.	52
Rectification.	*a*) 70 - 80°	38 gr.	25 gr.	16 gr.
	b) 80 - 125		4	3
	c) 125 - 135	40	17	22
	d) Rés.	12	10	8

Exp. 297.

(*) Les fractions de ce même carbure contenant le tétraméthyl-éthylène ont été traitées Exp. 273.

(**) Le produit le plus pur.

(***) Les produits de tête.

(IV) 500 c. c. de cette solution contiennent 200 gr. de potasse caustique ordinaire en cylindres.

On a chauffé le bromure avec la potasse au bain-marie pendant environ quatre heures. A la rectification, rien ne passe sous 70°.

Nous retrouverons ces essais à propos de Exp. 341.

§ 4. — Chlorhydrine du carbure de Couturier.

Exp. 298. I. — Exp. 291*a*, 34 gr. + 200 c. c. HCl en matras scellé, un jour au bain-marie. Le produit décanté est séché sur KOH past., il donne quelques gouttes troubles sous 108°. On recueille 35 gr. 108-112°, cong. -6°0.

Le chlorure séché à nouveau par KOH. 34 gr. (thermomètre vérifié II, P. 18° = 753mm) :

111°0 . . .	2 gr.		
111,0 - 111,9 . . .	2		
111,9 - 112,2 . . .	25	Cong. - 5°2	0,3631 0,4317 29,41
Rés. . . .	4		

Exp. 299. II. — 21 gr. Exp. 249 V*b* + 41 gr. d'une expérience analogue ont absorbé difficilement HCl sous pression ordinaire. Le mélange après lavage a donné à la distillation un peu de carbure non attaqué, puis 111°0-113°5, 60 gr. cong. - 7°4.

Exp. 300. D'autre part, 21 gr. de la fraction *a* Exp. 249 I ont été chauffés un jour en matras avec 100 c. c. HCl conc. Tout le produit passe 110-112°, pas une goutte ni au-dessous ni au-dessus.

Les deux chlorures Exp. 298 et 299 réunis ont été rectifiés dans les mêmes conditions que Exp. 298 (thermomètre vérifié II) :

111°0 . . .	2 gr.				
111,0 - 112,0 . . .	8				
112,0 - 112,4 . . .	55	Subst.	0,3594	0,4188	
		AgCl.	0,4288	0,4968	Calc.
		Cl °/o	29,49	29,60	29,46
Rés. . .	12				

Ces distillations Exp. 298 et 300 ont été faites dans le même appareil que Exp. 289.

§ 5. — Conclusions.

L'examen du résultat global de Exp. 249 suffit à établir que le carbure de Couturier n'est pas le seul qui se forme par la potasse sèche, et que vraisemblablement il prend naissance à côté de lui (60-65°) un autre produit bouillant au voisinage de 70-75°. La rectification de notre carbure Exp. 283, 284 ne manifeste aucune constance dans l'intervalle où l'on a recueilli la fraction principale. D'ailleurs, nous ne nous sommes pas attaché à isoler comme tel le carbure de Couturier et ne voulons nullement opposer notre point d'ébullition à celui qui a été fixé par ce savant.

Les questions que nous avons soulevées à propos du tétraméthyl-éthylène (chap. V, § 4) se représentent ici ; remarquons que l'indice de brome du carbure de Couturier est sensiblement plus élevé que celui du tétraméthyl-éthylène.

Comme le tétraméthyl-éthylène, mais avec une énergie moins grande, le carbure de Couturier fixe les éléments de HBr et HCl.

La bromhydrine présente très sensiblement le même point de congélation que le bromure de l'alcool pinacolique ; son hydrolyse par la potasse diluée donne des résultats identiques. De plus, nous verrons plus loin que la bromhydrine du tétraméthyl-éthylène et celle du carbure de Couturier agissent de même sur l'acétate.

Quant à la chlorhydrine, son point d'ébullition et surtout son point de congélation peuvent être considérés comme identiques à ceux du chlorure de l'alcool pinacolique.

Nous concluons donc que, sauf détails que nous examinerons lorsque nous chercherons à établir avec précision la constitution du bromure de l'alcool pinacolique, les chlorhydrine et bromhydrine du carbure de Couturier sont identiques aux chlorure et bromure de l'alcool pinacolique.

Le carbure de Couturier est le troisième des carbures C^6H^{12}

que nous avons étudiés dans nos recherches ; ces trois corps manifestent à l'égard des acides halogénés des différences d'aptitude réactionnelle qu'il est intéressant de rappeler :

1° *Le tétraméthyl-éthylène* fixe HBr et HCl gazeux à froid sous pression ordinaire ;

2° *Le carbure de Couturier,* sous pression ordinaire et à froid, fixe HBr sec mais non HCl. La fixation de ce dernier s'opère difficilement à chaud, mais aisément en matras scellé à l'aide d'une solution commerciale concentrée ;

3° *Le pseudobutyl-éthylène* ne fixe ni HCl ni HBr gazeux sous la pression ordinaire. Sous pression, avec une solution commerciale très concentrée de HCl, il s'additionne d'une manière à peine sensible dans les conditions ordinaires, mais fixe facilement HBr dans ces mêmes conditions. Le pseudobutyl-éthylène fixe HI gazeux, même à -5° à -10°.

CHAPITRE VII.

Constitution de l'alcool pinacolique.

Il y a tout lieu d'admettre l'individualité chimique de l'alcool pinacolique. C'est en nous représentant cette individualité par une formule simple que nous traiterons dans ce chapitre de la constitution de l'alcool pinacolique.

Mais, pour que nous soyons en droit de fixer la constitution rigoureuse de l'alcool pinacolique, il ne suffit pas qu'il fournisse, avec toutes garanties contre les transpositions, et dans des rendements excellents, un ou plusieurs dérivés de constitution connue. Pour assigner à l'alcool pinacolique une formule simple, il importe de démontrer non seulement que le *produit* formé est toujours identique à lui-même dans toutes les phases de la réaction, mais aussi que dans toutes ces phases le *phénomène* est toujours en tous points identique à lui-même. Cette seconde partie du problème infiniment plus délicate de la constitution de l'alcool sera réservée pour un chapitre ultérieur, lorsque nous connaîtrons certains dérivés isomériques de l'alcool pinacolique.

La constitution de l'alcool pinacolique, entendue dans le sens généralement adopté et sans tenir compte des problèmes qui intéressent son individualité chimique, se base sur trois propositions que nous allons traiter successivement dans les trois paragraphes qui suivent.

§ 1. — Comparaison entre les dérivés du carbure de Couturier et ceux du tétraméthyl-éthylène.

Il ressort des expériences précédentes :

1° Que les bromhydrine et chlorhydrine du tétraméthyl-

éthylène sont identiques avec les éthers correspondants de l'alcool pinacolique ;

2° Que les bromhydrine et chlorhydrine du carbure de Couturier sont identiques à ces mêmes éthers.

Il s'ensuit nécessairement que les deux séries de bromhydrines et chlorhydrines peuvent être confondues. Cependant il sera utile de confirmer cette proposition par quelques expériences.

A. *Action de l'acétate de potasse.* — Sur un mélange de bromhydrines du tétraméthyl-éthylène (Exp. 273) et du carbure de Couturier (Exp. 296).

Exp. 301.

Opérations.	I.	II.	III.
Poids du bromure.	61	290	154
Origine. . . .	Exp. 296 (*)	Exp. 296 (*a, b, c, d.*)	Exp. 273 (*a, b, c, d.*
Acétate	100 gr.	500 gr.	250 gr.
Heures à reflux .	6	6	6
Brut.	23 gr.	132 gr.	70 gr.
a) 60 - 65 . .	1 gr.	|	½ gr.
b) 65 - 75 .	19	115 gr.	62
c) Rés. . . .	4	13	7

La rectification du carbure ainsi obtenu est relatée Exp. 268; il a été lui-même encore transformé en bromure (Exp. 274 II) et celui-ci, traité par l'acétate Exp. 288, régénère toujours le même carbure.

B. *Comparaison des chlorhydrines du tétraméthyl-éthylène et*
Exp. 302. *du carbure de Couturier.* — Un mélange hydrocarboné (**)

(*) Le produit distillé sous pression ordinaire.

(**) Nous n'avons pas eu soin dans nos notes de préciser l'origine de ce mélange ; il provenait en partie de Exp. 246, on y avait probablement ajouté des carbures de l'action de KOH sol. sur le chlorure.

provenant de l'hydrolyse de l'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique a été rectifié :

I.	-65° . . .	62 gr.
II.	65-70 . . .	46
III.	70-75 . . .	68

I. Chauffé un jour avec 300 c. c. HCl conc. . . . têtes 8 gr.
108-111° . . . 50 gr. Cong. -5°8

II. Saturé de HCl gazeux au bain-marie . . . têtes 9 gr.
108-111° . . . 36 gr. Cong. -8°

III. Saturé de HCl gazeux au bain-marie . . . têtes 22 gr.
108-111° . . . 48 gr. Cong. -8°

Les rectifications suivantes se font dans le même appareil et avec le thermomètre vérifié II, après séjour prolongé sur $CaCl^2$ fondu et granulé et KOH past.

	I.	II.	III.
Poids	60	36	48
P. à 18° . . .	753mm	753mm	753mm
-111°0 . .	3 gr.	3 gr.	3 gr.
-111,6 .	1	|	|
-111,7 . .	|	3	|
-111,8 . .	|	|	2
-112,0 . .	34 Cong. -5°2 (*)	|	|
-112,4 . .	| An. I.	26 Cong. -5°4 (*)	|
-112,7 . .	|	| An. II.	36 Cong. -60°
Rés. . .	6	5	9 An. III.

Analyses.	I.	II.	III.
Substance. . .	0,4291	0,3621	0,3648
AgCl	0,5990	0,4231	0,4493
Cl °/o	34 °/o	28	30,7

(*) Odeur piquante.

Les produits analysés I et II ont été mis à séjourner sur des pastilles de potasse. On a redistillé avec le même thermomètre vérifié :

Exp. 303.

	I.		II.	
Poids.	33		25	
P. à 20°.	761		761	
•-112°0 . . .	3		2	
112°0-112°4 . . .	21	Cong. - 6°6 (*) An. I.	16	Cong. - 5°8 (*) An. II.
112,4-112,5 . . .	|			
Rés. . . .	7		5	

Analyses.	I.	II.
Substance. . .	0,3684	0,3647
AgCl	0,4355	0,4348
Cl °/o	29,24	29,46

Le carbure de Couturier et le tétraméthyl-éthylène donnent donc un seul et même bromure, un seul et même chlorure. Pour confirmer cette proposition, on pourrait encore invoquer, entre autres, l'argument basé sur les expériences suivantes :

1° Le bromure de l'alcool traité par l'eau se transforme en tétraméthyl-éthylène et la bromhydrine de celui-ci traité par KOH sec donne du carbure de Couturier ;

2° Le bromure de l'alcool traité par KOH sec donne du carbure de Couturier et la bromhydrine de celui-ci soumis à l'action de l'eau fournit du tétraméthyl-éthylène.

§ 2. — Tous les dérivés de l'alcool pinacolique sont symétriques.

Rappelons tout d'abord que le carbure bouillant à 73-75° a été identifié très soigneusement par M. Couturier avec

(*) N'a pas d'odeur piquante.

le tétraméthyl-éthylène, et qu'il a donné de la pinacone par oxydation.

Nous nous sommes placé à un point de vue plus exigeant, et nous avons recherché si les dérivés de l'alcool pinacolique étaient, dans l'un ou l'autre cas, susceptibles de donner naissance à des dérivés dissymétriques, fût-ce à l'état de traces. Nos recherches dans ce sens sont restées sans aucun résultat précis, sauf dans l'action de l'acétate, point sur lequel nous serons amené à revenir au chapitre IX.

La réaction qui nous a servi de guide est celle des carbures acétyléniques; nous nous sommes servi le plus souvent du nitrate d'argent en solution alcoolique, réactif recommandé par M. Béhal. Rappelons que $(CH^3)^3.C.CH = CH^2$ s'additionne au brome et que le produit d'addition, traité par KOH alc., donne en abondance le précipité cristallin des carbures acétyléniques; mentionnons aussi que $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ réagit avec le brome pour donner un bibromure qui conduit également à un carbure acétylénique.

Quant au tétraméthyl-éthylène et au carbure de Couturier, non seulement leurs bromures et leurs bromhydrines ne donnent pas la réaction comme nous venons de l'indiquer pour les dérivés correspondants du pseudobutyl-éthylène, mais aucune fraction des deux carbures ne paraît contenir du pseudobutyl-éthylène même à l'état de traces.

PCl^5 agissant soit sur le tétraméthyl-éthylène (Exp. 119, 120), soit sur le carbure de Couturier (Exp. 122, 124), ne donne pas trace de carbure acétylénique après action de KOH alc.

L'hydrolyse du bromure de l'alcool pinacolique a produit du tétraméthyl-éthylène ou du carbure de Couturier. Aucun échantillon de ces produits n'a donné la fraction la plus minime sous 50° (le pseudobutyl-éthylène bout vers 42°). Même en solution acide (Exp. 283), le produit de l'hydrolyse n'accuse pas trace de composé dissymétrique.

Aucune réaction connue ne nous permet de passer *directement* de l'alcool pinacolique à un carbure dissymétrique.

§ 3. — La structure carbonée du tétraméthyl-éthylène représente celle de l'alcool.

En d'autres termes, la déshydratation de l'alcool se fait sans transposition moléculaire. Cette proposition s'établit sur ce fait que le bromure de l'alcool est identique aux bromhydrines des deux carbures, et ce fait prend une signification particulière par la présence des deux carbures que nous avons étudiés et en lesquels on peut à volonté transformer l'un quelconque de ces éthers.

La comparaison avec les faits que nous constaterons plus loin est ici fort utile. $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ donne un isomère de l'éther bromhydrique de l'alcool pinacolique $C^6H^{13}Br$; celui-ci donne aussi du tétraméthyl-éthylène ou du carbure de Couturier à volonté; mais il est impossible, avec l'un quelconque de ces deux carbures, d'arriver à un éther $C^6H^{13}Br$ identique au produit d'addition de HBr au pseudobutyl-éthylène. La réaction de l'acétate est surtout très utile à cette comparaison.

CHAPITRE VIII.

Les dérivés de l'alcool pinacolique secondaire.

L'alcool pinacolique secondaire $(CH^3)^3 . C . CH(OH)CH^3$, c'est-à-dire le produit répondant à la constitution admise jusqu'ici pour l'alcool de la pinacoline, nous est inconnu. Pour parler plus rigoureusement, et sans faire d'hypothèse, nous pouvons dire que, jusqu'ici, nous ne connaissons qu'un seul représentant des deux formules théoriquement possibles $(CH^3)^2.COH . CH(CH^3)^2$ et $(CH^3)^3.C.CH(OH).CH^3$: c'est l'alcool pinacolique ordinaire, et il est permis de lui attribuer la première de ces deux formules.

Cependant, qu'il soit ou non susceptible d'exister comme tel, l'alcool secondaire est représenté *plus ou moins* par l'un ou l'autre dérivé.

Nous avons obtenu antérieurement un carbure

$$(CH^3)^3.C.CH = CH^2;$$

sans vouloir affirmer que cette formule peut *à elle seule* exprimer d'une manière rigoureuse la constitution de ce corps, nous sommes en droit de dire qu'elle représente la plupart de ces réactions.

Les différences fondamentales existant entre ce carbure et le tétraméthyl-éthylène nous permettraient d'attribuer à leurs bromhydrines respectivement les formules :

$$(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3 \qquad (CH^3)^2.CBr.CH(CH^3)^2.$$

Les différences existant entre les deux carbures se main-

tiennent-elles dans leurs dérivés d'addition aux acides halogénés, tel est le problème qui se pose.

§ 1. — Éther iodhydrique.

Rappelons seulement ici nos expériences antérieures au sujet de l'action de HI sur $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ (Exp. 177. Il se forme du tétraméthyl-éthylène. Il semblerait ressortir aussi de nos essais qu'il existe deux produits iodés, l'un qui fournit aisément le tétraméthyl-éthylène par l'eau seule, l'autre qui n'est décomposé que par la potasse.

§ 2. — Éther chlorhydrique.

La description que nous avons donnée de ce produit permet de l'identifier avec l'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique ; nous croyons que l'on peut conclure des points d'ébullition des deux corps que ces constantes sont rigoureusement identiques dans les limites des erreurs d'observation. Les points de congélation sont aussi rapprochés qu'ils peuvent l'être eu égard à la petite quantité de substance traitée.

Au point de vue chimique, il ne nous a pas été possible de saisir une différence quelconque entre les deux chlorures.

D'abord, en bromant lentement au soleil et en présence d'une trace de chlorure d'aluminium le produit d'addition de HCl au pseudobutyl-éthylène, puis en soumettant le produit solide ainsi formé à l'action de KOH alc., nous avons cherché à obtenir la réaction des carbures acétyléniques. Plusieurs essais de ce genre ont été infructueux.

D'autre part, l'acétate exerce sur ce chlorure une action absolument identique à celle que manifeste l'éther chlorhy-

drique de l'alcool pinacolique. L'opération (*) se fait en tube scellé à 200°.

Chlorure (Exp. 187)		25	Exp. 304.
Acétate		40	
Durée de chauffage brute . .		1 jour	
Rectification.	60-80° . . .	19 gr.	
	Rés. . . .	2	

Le carbure Éb. 60-80° 19 gr., chauffé deux jours avec 30 c. c. HCl :

- 108° . . .	2 gouttes.
110-110,5 . . .	11 gr.
Rés. . . .	3

Conclusion. — Le produit d'addition de HCl au pseudo-butyl-éthylène, et l'éther chlorhydrique de l'alcool pinacolique, peuvent être considérés comme identiques. Non seulement nous n'avons pu saisir aucune différence notable entre leurs constantes d'ébullition et de congélation, mais, chose plus importante, le chlorure que nous venons d'examiner ne se comporte en rien comme le bromure qui lui correspond.

§ 3. — Éther bromhydrique.

Avant de faire l'étude de quelques réactions de ce bromure, mentionnons que l'on peut le transformer en un carbure qui présente la réaction des carbures acétyléniques avec le nitrate d'argent alcoolique et partant doit être le carbure de Favorski.

(*) Cette expérience a été confirmée par la mise en œuvre d'une quantité importante de chlorure; le résultat a été identique, mais les chiffres en ont été égarés.

Cette réaction se fait simplement en ajoutant leur poids de brome à quelques grammes de bromure contenus dans un tube à sceller et additionnés d'une trace de chlorure d'aluminium. Il est bon de refroidir le tube; la réaction se termine seule après quelques heures. On chasse l'acide par un courant d'air, on le refroidit par un mélange de glace et de sel et on y introduit un excès de KOH alc. Le tube est scellé et chauffé à 150° pendant deux heures.

Avant l'ouverture, le tube est refroidi dans un mélange de glace et de sel; son contenu, versé dans l'eau glacée, est distillé à la vapeur d'eau; on recueille les premières gouttes dans un petit matras refroidi.

Dans ces conditions, le produit d'addition de HBr au pseudo-butyl-éthylène nous a *toujours* donné, avec une *très grande netteté*, la réaction du nitrate d'argent alcoolique.

D'autre part, l'éther bromhydrique de l'alcool *pur* ou *résiduel*, préparé par l'alcool ou le tétraméthyl-éthylène, ne nous a *jamais* donné de précipité cristallin dans les mêmes conditions.

L'éther bromhydrique dont nous avons à nous occuper ici contient donc le bromure secondaire $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$.

Il contient aussi un bromure $C^6H^{11}Br$, puisque le carbure qui sert de point de départ renferme le carbure acétylénique C^6H^{10}. Il bout sans décomposition vers 130-135° (*).

Ce bromure contient le bromure secondaire $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$, mais ne contient-il pas également le bromure tertiaire $(CH^3)^2.CBr.CH(CH^3)^2$? Telle est la question qui se pose et que nous n'avons pu résoudre encore d'une manière certaine.

(*) Densité approximative d'un échantillon distillé deux fois (Br. °/o 47,9) :

Flacon rempli à 20°. . .	58,8746
Id. d'eau à 0°. . . .	50,2340
Flacon vide.	0,0914
Densité	1,170

A. — *Action de l'eau en présence de* MgO.

80 gr. de bromure distillé, chauffés au bain-marie pendant un jour avec 500 c. c. d'eau et 25 gr. MgO, ont été ensuite distillés à la vapeur. Le produit, séché sur CO^3K^2, a donné : Exp. 305.

− 80°	. . .	2 gr.
80 − 92	. . .	3
92 − 105	. . .	5
105 − 120	. . .	3
120 − 137	. . .	32
Rés.	. . .	négligeable.

On voit que la réaction est plus difficile qu'avec le bromure de l'alcool (Exp. 231).

B. — *Action de l'oxyde d'argent.*

310 gr. de bromure distillé dans le vide ont été traités pendant deux jours à reflux par la quantité suffisante d'oxyde d'argent fraîchement précipité et *parfaitement* lavé à l'eau. Exp. 306.

Le mélange est chauffé pendant deux jours au bain-marie à reflux avec une certaine quantité d'eau; on distille à la vapeur, on sèche au moyen du carbonate de potasse fondu et on rectifie :

− 85°	. . .	9 gr.	
85 − 100.	. . .	12	
100 − 110.	. . .	12	
110 − 118.	. . .	3	
118 − 136.	. . .	110	Br. °/o 41
Rés.	. . .	5	

Ce bromure, chauffé pendant quelques heures avec le produit

de la précipitation de 5 gr. de nitrate d'argent, a donné seulement $0^{gr}75$ de bromure lavé à NO^3H dil. On a recueilli 92 gr., 119-137°.

Exp. 307. 40 gr. de bromure sont chauffés un jour à 150° avec le produit bien lavé de la précipitation de 40 gr. de nitrate d'argent. Produit 25 gr. distillant 60-75°; c'est à peine s'il y a 1 gr. vers 120°.

Exp. 308. 20 gr. du même produit, traités de même mais chauffés seulement au bain-marie pendant deux heures à reflux, n'ont pas été attaqués d'une manière très sensible.

C. — *Action de* KOH *sec.*

Exp. 309. 117 gr. de résidus et têtes d'un bromure analysé (47,74 Br %), chauffés un jour à 150° (?) à reflux avec 500 gr. KOH pulv., ont donné à la distillation 60 gr. :

a)	- 90°	32 gr.	
b)	90 - 125	1	
c)	125 - 135	27	Subst. 0,4888; AgBr 0,5486; Br % 47,6
d)	Rés.	2	

Le produit non attaqué (Exp. 309*c*) donne avec Br puis KOH un carbure qui réagit avec le nitrate d'argent alcoolique.

Exp. 310. Rectification de Exp. 309*a* :

- 55° . . .	0 gr.
55 - 60 . . .	1
60 - 73 . . .	23
Rés. . . .	3

Exp. 311. La fraction 60-73° par 60 c. c. HCl conc., un jour au bain-

marie en tube scellé, a donné, après décantation, lavage et dessiccation par KOH :

−109°	. . .	3 gr.
109 − 112	. . .	17
Rés.	. . .	2

Les 17 gr. thermomètre vérifié II :

− 110°	. . .	1/2 c.c.	
111,0 − 112,2	. . .	13 gr.	[illegible]
Rés.	. . .	2	

89 gr. de bromure (Exp. 182) + 300 gr. KOH pour [illegible] heures à 150° à reflux. Brut 50 gr. :

a)	− 80°	. . .	22 gr.
b)	80 − 130	. . .	3
c)	130 − 135	. . .	[illegible]
d)	Rés.	. . .	[illegible]

La fraction *c* donne la réaction avec le [illegible] alcoolique après traitement par Br et KOH.

La fraction *a*, un jour au bain-marie [illegible] en tube scellé, a donné 19 gr., 108-112°, [illegible] (P. 16° = 757mm ; thermomètre vérifié II :

− 111°6	. . .	2 gr.	
111,6 − 112,2	. . .	16	[illegible]
Rés.	. . .	2	

D. — *Action de l'eau.*

5 c. c. (= 5,6 gr.) de bromure [illegible] en tube scellé à 150° (?) pendant quelques jours [illegible] nombre de tubes semblables [illegible] dessiccation du produit sur KOH, [illegible] :

a)	68 − 75°	. . .	[illegible]	
b)	75 − 128	. . .	[illegible]	
c)	128 − 155	. . .	[illegible]	[illegible]
d)	Rés.	. . .	[illegible]	

Exp. 317. La fraction *a* un jour au bain-marie avec HCl, puis :

- 90° . . .	4 gr.		
110 - 111 . . .	5	Subst.	0,3552
		AgCl	0,3929
		Cl °/₀	27,36

E. — *Action de l'acétate de potasse.*

Disons de suite que l'action de l'acétate sur le bromure dont nous nous occupons est le siège d'une transposition moléculaire : nous ne devons donc pas chercher une constance absolue des résultats. La pression, la division de l'acétate, son état hygrométrique, la vitesse de la chauffe sont autant de conditions qu'il n'est guère possible de déterminer ni de régler dans des opérations courantes de ce genre. Mais ce qui est caractéristique dans cette action, c'est la formation en tube scellé d'une quantité notable d'un produit bouillant vers 150-155°.

I. — *Sous pression ordinaire.*

Exp. 318.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Poids du bromure.	75	62	60	60	54
Origine (*). . .	pur	15 jours et nuits	pur	pur	II, III, IV (d + e)
Poids de l'acétate .	120	100	100	100	100
Heures de chauffe à reflux.	3	5	5	5	13
a) - 80°	4	7	16	16	5
b) 80 - 110.	4	2 c. c.	2 c. c.	1 gr.	1
c) 110 - 125.	8	2 gtt.	1 c. c.	2 à 3 gtt.	1/2 c. c.
d) 125 - 139.	21 (**)	31 (***)	10	10	(IV) 23 gr.
e) Rés.	4	5	5	5	140-144° 3
					Rés 3

(*) Nous appelons pur le produit préparé par la méthode ordinaire.

(**) Br. °/₀ 31.

(***) 137 - 140°. Br. °/₀ 45,8.

(IV) Voir Exp. 319, VI.

II. — *En vase clos.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Exp. 319.
Bromure gr. : .	40	155	120 gr.	190		23 gr.	
Acétate gr. : .	80		200	320 gr.		45	
Nombre de tubes.	4	13	1	8		1	
Chauffe à 200°.	1 ½ jour.		2 jours.	2 jours.		2 jours.	
Brut	10		57	125	67		
58 - 80° .	11 gr.	|	25 gr.	|	14 gr.	|	
85 . .	|	27 gr.	|	|	|	½ c. c.	
100 . .	|	|	|	36 gr.	|	|	
120 . .	|	2	|	|		|	
130 . .	½ c. c.	|	|	|	|	|	
135 . .	|	16	½ c. c.	5	1	2 c. c.	
145 . .	10 gr.	|	|	|	2	|	
148 . .	|	|	|	12	|	|	
150 . .	|	33	12 gr.	|	|	|	
155 . .	|	13	|	|	|	10 gr.	
158 . .	|	|	15	49	40	|	
Rés. .	2	9	6	10	8	2 c. c.	

L'essai de produits bouillants au-dessus de 145° ne donne que des traces de chlore.

Les têtes réunies de plusieurs opérations du même genre ont été rectifiées, le matras récepteur étant refroidi dans un mélange de glace et sel. 100 gr. : Exp. 320.

a) - 60° . . . 8 gr.
b) 60 - 68 . . . 25
c) 68 - 76 . . . 67
d) Rés. . . . 6

Les trois premières fractions chauffées deux jours à 100° avec 300 c. c. HCl : Exp. 321.

a) - 80° . . . 4 gr.
b) 80 - 105 . . . 5
c) 105 - 112 . . . 96
d) Rés. . . . 6

Une partie de la fraction *d* a été rectifiée à nouveau. (Thermomètre vérifié II, P. 765^{mm} ou 768^{mm}?)

112°0 . . .	3 gr.				
112,1 - 112,8 . . .	34	Cong. - 8°6	Subst.	0,2423	
			AgCl	0,2858	
			Cl %	29,18	
Rés. . . .	5				

§ 4. — Conclusions.

Si la chlorhydrine du pseudobutyl-éthylène semble s'identifier avec le chlorure de l'alcool pinacolique, il est certain que la bromhydrine correspondante n'est pas identique au bromure de l'alcool pinacolique.

L'eau, en présence de magnésie ou d'oxyde d'argent, la potasse sèche agissent, il est vrai, sur la bromhydrine que nous avons examinée dans ce chapitre comme elles le font sur le bromure tertiaire ; cependant, nous constatons dans les deux cas des vitesses de réaction nettement différentes.

Le produit de ces réactions est, suivant les cas, le tétraméthyl-éthylène ou le carbure de Couturier ; nous n'avons pu, il est vrai, mettre en œuvre les grandes masses de substance que nous avons employées dans les chapitres précédents, mais nous croyons que la nature des carbures obtenus est bien suffisamment établie en attendant nos recherches ultérieures sur ce point important.

Nous aurons notamment à rechercher par la suite si le pseudobutyl-éthylène se retrouve dans l'hydrolyse de la bromhydrine que nous avons obtenue dans ce chapitre, et dans quelles conditions on le retrouve. Remarquons, notamment, que Exp. 317 serait intéressante à étudier dans ce sens : le carbure difficilement absorbé par HCl n'est-il pas le pseudobutyl-éthylène? En tous cas, il paraît certain, dans d'autres cas (Exp. 307, 310), que ce dernier carbure,

s'il existe dans le mélange hydrocarboné, ne s'y trouve qu'en petite quantité.

Le composé représenté *virtuellement* par $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ donne donc naissance à du tétraméthyl-éthylène, mais celui-ci ne provient pas de l'isomérisation du pseudobutyl-éthylène par les alcalis (Exp. 173). Quelle est donc la constitution *réelle* du bromure?

Est-ce, comme la synthèse permet de le prévoir, le bromure secondaire pur?

Est-ce un mélange des bromures secondaire et tertiaire?

Rappelons d'abord que parmi les impuretés que nous connaissons au bromure qui nous occupe se trouve un bromure $C^6H^{11}Br$ correspondant au carbure acétylénique que le pseudobutyl-éthylène renferme, et remarquons que nous nous appuyons, pour admettre la constitution $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$, sur une règle de fixation de HBr qui n'a pas encore le droit de s'imposer comme rigoureuse.

Tel que, notre bromure d'addition réagit comme ne le fait jamais le bromure de l'alcool pinacolique : traité par le brome, il donne un bibromure, lequel, conformément à sa constitution dissymétrique, fournit un carbure que l'on peut aisément caractériser comme carbure acétylénique.

On pourrait croire qu'une très minime proportion de bromure symétrique suffirait à donner les caractères que nous venons d'indiquer. Remarquons toutefois, d'après Exp. 309, 314, que les résidus non attaqués par KOH se comportent de même. Le chapitre suivant fournira à ce sujet des données intéressantes (Exp. 329 et 337).

L'action de l'acétate de potasse nous apporte aussi des données instructives; elle nous montre la formation d'un composé nouveau exempt de chlore qui se produit en forte proportion, en tube scellé, et dont on ne constate pas la présence d'une manière appréciable dans la réaction de l'acétate sur le bromure tertiaire.

Nous avons considéré ce composé nouveau comme l'acétate

de l'alcool pinacolique secondaire; sa formation constitue dans tous les cas un caractère très net, permettant de différencier du bromure ordinaire $(CH^3)^2 . CBr . CH(CH^3)^2$ celui obtenu par HBr sur $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$.

Mais ce produit nouveau n'est pas le seul de l'action de l'acétate; en même temps il se forme du tétraméthyl-éthylène, et, à considérer les faits superficiellement, on pourrait croire que le bromure que nous examinons est en réalité un mélange des bromures tertiaire et secondaire. Le premier donnerait le tétraméthyl-éthylène, le second le produit non bromé. Éb. vers 155°.

Une donnée intéressante à cet égard nous paraît celle de Exp. 318 II; nous avons opéré sur le bromure chauffé pendant quinze jours et nuits avec un excès d'acide bromhydrique, c'est-à-dire obtenu dans les mêmes conditions où HCl sur $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ a conduit à $(CH^3)^2 . CCl . CH(CH^3)^2$. Ce bromure ne se comporte pas autrement que le bromure obtenu par deux jours de chauffe (*).

S'il était vrai que le produit de HBr sur $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ soit un mélange des bromures des alcools tertiaire et secondaire et que le tétraméthyl-éthylène soit dû uniquement à la présence du premier, on arriverait par l'action de l'acétate sous pression ordinaire à un résidu de bromure qui, après quelques traitements, devrait être le dérivé secondaire pur.

Sans oser nous prononcer encore sur cette question, nous ne pensons pas que cette prévision se réalise. Nous n'avons pas pu obtenir encore, malgré les quantités suffisantes de bromure mises en œuvre, un produit réagissant uniquement dans le sens du bromure secondaire. De plus, on remarquera que

---

(*) Cette expérience est incomplète; il eut été plus important de rechercher si ce bromure obtenu par une longue chauffe ne se comporte pas comme symétrique *en tube scellé*.

les expériences en tube scellé sont loin d'être constantes, bien qu'étant pour la plupart (I, II, IV) des moyennes.

Il semble donc qu'il doive intervenir là un facteur que l'on n'est pas habitué à considérer dans la recherche de la constitution d'un composé organique, peut-être la tension de vapeur du tétraméthyl-éthylène.

Nous reviendrons dans des travaux ultérieurs sur la recherche de la constitution précise du bromure et du chlorure que nous avons étudiés dans ce chapitre.

CHAPITRE IX.

Comparaison entre les éthers haloïdes des alcools pinacoliques tertiaire et secondaire.

Les faits que nous avons décrits antérieurement et les comparaisons qu'ils établissent, notamment entre les bromures symétrique et dissymétrique, nous permettent d'affirmer qu'ils sont différents, et qu'ils répondent, jusqu'à un certain point, aux formules qui se présentent à l'esprit :

$$(CH^3)^2.CBr.CH(CH^3)^2$$
$$(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$$

Cependant ce n'est là qu'une solution approximative.

Nous avons vu par une série de faits que le bromure auquel, vu son origine, nous pourrions être tentés d'attribuer la formule $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$, donne, dans la plupart des cas, du tétraméthyl-éthylène.

En d'autres termes, le bromure dissymétrique donne du trétraméthyl-éthylène et, en ce sens, il se comporte comme le bromure symétrique. D'après notre conception actuelle de l'individualité chimique, nous voyons là une transposition moléculaire. L'introduction de ce mécanisme est nécessaire pour expliquer la réaction, cela d'ailleurs d'une manière aussi hypothétique qu'indéterminée.

Cependant si la transposition moléculaire est réelle, c'est-à-dire si $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$, obéissant à une force obscure et invincible, donne lieu à un composé symétrique alors qu'il devrait fournir un dérivé dissymétrique, il nous paraît impossible d'admettre que le bromure symétrique, à son tour, puisse,

malgré son origine exclusivement symétrique, donner naissance ou contenir une proportion quelque faible que ce soit de bromure dissymétrique.

La découverte dans le bromure de l'alcool pinacolique d'une proportion quelconque de composé dissymétrique renverserait, croyons-nous, l'*hypothèse* qu'un composé du genre de notre bromure doive répondre à une formule unique.

Mais nous ne voulons rien augurer de recherches qui ne sont pas terminées, bien que le point auquel nous venons de toucher ait été depuis plusieurs années le but principal de nos efforts. Nous nous contenterons de donner nos résultats, quelques-uns négatifs, d'autres, plus rares, donnant la trace de la réversibilité du phénomène de transposition.

§ 1. — Action du sodium.

L'admirable netteté de l'action du sodium sur le chlorure non saturé nous avait d'abord fait espérer trouver dans ce réactif un moyen d'étudier analytiquement les deux bromures isomériques. Nous mentionnerons quelques expériences de ce genre.

Cependant, l'action est trop lente pour permettre une étude un peu suivie, et nous avons préféré l'action du sodium sur le produit sec comme se faisant plus facilement et avec de bons rendements.

1° en présence de l'eau.

A. — *Éthers tertiaires.*

La réaction du bromure de l'alcool pinacolique (10 p.) par le sodium (6 p.) dans les conditions qui ont été décrites pour

la préparation du pseudobutyl-éthylène (*), n'a guère donné de résultat. La réduction se fait mieux avec le chlorure :

Exp. 322.

Opérations.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Poids du chlorure . . .	80	80	100	100	100	50
Brut		60	85	80	85	35
− 60°	2 gr.	2 gr.	8 gr. (−60° à 70)	12 gr. (−60° à 70)	8 gr. (−60° à 70)	3 gr. (−60° à 70)
60 - 70	15	22				
70 - 80	2	0	2	1	2	1 (70 à 100)
80 - 100	2	3	2	1	2	
100 - 115	18	25	|	|	|	|
Rés.	3	0	70	65	70	28

Exp. 323. Traitement des têtes III à VI, 30 gr. par 90 c. c. HCl. Un jour au bain-marie :

− 70°	17 gr.
Rés.	11

Exp. 324. Rectification des têtes (- 70°) de I et II (Exp. 322) :

a) 59°5 - 63°	28 gr.
b) 63 - 65	7
c) Rés.	3

Traitement de la fraction *a* (Exp. 324) par 150 c. c. HCl conc. en flacon (**) pendant un jour et demi au bain-marie (25 gr.) :

58 - 60°	14 gr.
60 - 90	1
110 - 113	5
Rés.	3

Exp. 325. 4 gr. de la fraction 58-60°, traités par 16 gr. de brome sec en

(*) On a substitué à l'eau une solution de potasse dens. 1,25.
(**) Fuite possible.

présence de Al^2Cl^6 et au soleil, n'ont pas donné après traitement convenable la réaction des carbures acétyléniques.

B. — *Bromure secondaire.*

On opère comme pour le bromure tertiaire ; on prend 5 p. de sodium pour 10 p. de bromure.

Exp. 326.

Opérations.	I.	II.	III.	IV.	V.
Poids du bromure . .	100	110	100	50	50
Origine		Bromure pur		I, II. III *b*	
a) – 60° . .	14	2	18	15	13
b) 60 - 135 . .		?		14	10
c) puis à 185° . .		37			
d) Rés. . .		négligeable		3	

Ce produit, bouillant à 185°, est un liquide incolore contenant des cristaux ; il ne renferme que des traces de chlore. Il ne paraît se former que dans certaines conditions que nous n'avons pu préciser.

Rectification des têtes des opérations Exp. 326 :

Exp. 327.

Dist.	I.		II.
Poids	63		40
Origine	Exp. 326*a*		Exp. 327*a*
P. à 15°	770,5		762,5
a) 48 - 53° . . .	44 gr.	46 - 48° . . .	25 gr.
b) 53 - 60 . . .	8	48 - 50 . . .	5
c) 60 - 80 . . .	2	50 - 52 . . .	6
d) Rés. . . .	5	Rés. . . .	5

Traitement de (Exp. 327 II et I*b*, *c*) 48 gr. par HCl conc. Exp. 328.

(250 c. c.). Un jour à 100°. Rectification du produit P. 762^{mm} :

a)	46 - 50°	. . .	30 gr.
b)	50 - 55	. . .	3
c)	55 - 108	. . .	1
d)	109 - 112°2	. . .	9
e)	Rés.	. . .	2

Exp. 329. Traitement de Exp. 328*a* 30 gr. par HBr conc. (45 c. c.); un jour à 100°. Rectification :

48 - 55°	. . . .	16 gr.
55 - 130	. . . .	2 à 5 gouttes.
135 - 137	. . . .	11
Rés.	. . . .	3

La fraction 135-137° donne la réaction des carbures acétyléniques après traitement convenable par Br puis KOH.

2° SUR LES PRODUITS SECS.

A. — *Chlorure de l'alcool.*

Exp. 330. 108 gr. de chlorure pur et 10 gr. de sodium. Après attaque complète à froid, on chauffe deux jours au bain-marie; on précipite ensuite par l'eau et on décante 85 gr. :

- 70°	. . . .	22 gr.
70 - 110	. . . .	2
110 - 112	. . . .	51
Rés.	. . . .	9

Exp. 331. Diverses opérations du même genre avaient donné en tout 56 gr. sous 70°. On chauffe deux jours avec 250 c. c. HCl conc.

Le produit distille comme suit (P. 15° = 758mm5) :

a)	- 65°	. . . .	22 gr.
b)	65 - 112	. . . .	0
c)	112 - 113	. . . .	30
d)	Rés.	. . . .	4 (*).

B. — *Bromure de l'alcool.*

La réaction du sodium sur ce bromure peut devenir très énergique au bain-marie, et il y aurait des précautions à prendre avec du métal divisé. Elle est très lente à froid ; le métal se recouvre de petits mamelons noirâtres et devient friable ; le plus souvent cette masse prend une coloration bleu d'outremer avec des parties blanches ; par une longue conservation, elle devient d'un blanc pur.

104 gr. de produit bouillant sous 70°, et provenant de l'action du sodium à chaud ou à froid, ont été chauffés pendant un jour à 100° avec 400 c. c. HCl conc. P. 763mm : Exp. 333.

a)	- 65°	. . . .	37 gr.
b)	112 - 113	. . . .	62
c)	Rés.	. . . .	8

(*) Plusieurs résidus de ce genre, provenant tant du bromure que du chlorure distillés dans un simple ballon, ont donné : Exp. 332.

- 120°	. . . . . .	10 gr.
120 - 135	. . . . . .	5
135 - 160	. . . . . .	1
Rés.	. . . . . .	4 (non négligeable).

Exp. 334. Examen du chlorure ainsi formé (Exp. 333*b*) et Exp. 331*c*. Total 85 gr. (thermomètre vérifié II) :

Dist.	I.			II.		
Poids. .	85			64 (*)		
P. . . .	759mm			761		
T. . . .	16°			20°		
-111°	?		-111°4	3 gr.		
111-112°2	76 gr.	Cong. -6°4	111°4-112,2	9		
Rés.	?		112,2-112,5	38	Cong. -5°5	Subst. 0,2964 AgCl 0,4649 Cl % 29,5
			Rés.	6		

Exp. 335. Examen du carbure non absorbé par HCl. Le produit *a* Exp. 333 réuni à Exp. 331*a*, a été distillé avec le même appareil et le même thermomètre que Exp. 327 II. P. 15° = 762mm5 :

55 ou plutôt 56 - 59°4 . .	50 gr.
Rés. . .	3

Exp. 336. Ce carbure (50 gr.) est chauffé deux jours à 100° avec 75 c. c. HBr conc. Décanté 48 gr. P. 15° = 755mm :

56 - 57°4	38 gr.
Rés.	6

C. — *Bromure secondaire.*

Exp. 337. 20 gr. de bromure additionnés de 5 gr. de sodium. Après action à froid, on décante 20 gr. et on distille 16 gr. sous 60°.

Ceux-ci, avec 100 c. c. HCl, un jour au bain-marie, donnent (16 gr.) :

50 - 52°.	5 gr.
52 - 58	1 (52 - 100)
58 - 100	
110 - 112	6
Rés.	2

(*) Les 76 gr. obtenus dans la dist. I après séjour sur KOH past. et filtration.

Cette distillation a été faite avec le même thermomètre et dans le même appareil que Exp. 324.

La fraction 50-52°, traitée par le brome puis KOH, a donné une abondante cristallisation avec la solution alcoolique de nitrate d'argent (comparer à Exp. 325).

3° Conclusions.

Il peut paraître étrange que les éthers haloïdes, traités par le sodium en présence de l'eau, donnent naissance à un hydrocarbure non saturé (Exp. 323, 324, 328, 329). L'action de ce métal dans ces conditions n'est donc pas essentiellement différente de celle qui s'exerce sur les produits secs.

L'action du sodium sur les éthers haloïdes de l'alcool pinacolique en absence d'eau montre qu'il se forme un hydrocarbure saturé (ne fixant ni HCl ni HBr) et un carbure éthylénique.

Un hydrocarbure saturé répondant à la formule $(CH^3)^2.CH.CH(CH^3)^2$ a été décrit par Schorlemmer (*) comme bouillant à 58°.

Le carbure éthylénique qui se forme en même temps se comporte comme le tétraméthyl-éthylène ou le carbure de Couturier vis-à-vis de HCl (Exp. 331, 333). L'examen du chlorure ainsi formé, confirmé par le point de congélation, semble très satisfaisant à cet égard (Exp. 334). Ce carbure éthylénique est absorbé facilement et complètement par HCl (Exp. 335, 336).

L'action du sodium peut donc être exprimée par les équations suivantes :

$$C^6H^{13}Cl + Na = NaCl + C^6H^{12} + H$$
$$C^6H^{12} + H^2 = C^6H^{14}$$

On voit que la quantité d'hydrogène formée est insuffisante pour hydrogéner tout le carbure éthylénique ou tout le chlorure. D'ailleurs, il est certain que nous ne connaissons rien du mécanisme de la réaction ; la formation d'un composé solide

(*) *Liebig's Annalen*, t. CXLIV, p. 184.

bleu, qui n'est pas du chlorure ou du bromure de sodium, nous paraît notamment difficile à expliquer.

L'action du sodium sur le bromure secondaire donne :

A. Un mélange non saturé absorbé partiellement :

a) Par HCl comme le tétraméthyl-éthylène Exp. 328;

b) Le reste fixe HBr. On sait qu'il existe un carbure $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$, qui ne retient pas HCl dans les conditions de l'expérience, mais s'ajoute à HBr Exp. 329.

B. Un mélange saturé dont le point d'ébullition le différencie du produit correspondant obtenu par les éthers de l'alcool pinacolique. Cette constante (48-55°) se rapproche de celle donnée par Goriainow (*) (43-48°) sans se confondre avec elle.

D'ailleurs, puisque le mélange non saturé semble un mélange de

$$(CH^3)^3.C.CH = CH^2 \quad \text{et} \quad (CH^3)^2.C = C\,(CH^3)^2,$$

il est probable que le mélange saturé est également formé des deux isomères correspondants.

On voit que l'interprétation de la réaction dans le cas des éthers haloïdes secondaires est la même que dans celui des éthers haloïdes tertiaires, à cette différence près que dans le premier cas il y a isomérisation partielle du dérivé dissymétrique en dérivé symétrique.

Ce fait cadre parfaitement avec la transformation bien prouvée de tous les dérivés de l'alcool secondaire $(CH^3)^3.C.CH(OH)CH^3$ en dérivés correspondants de $(CH^3)^2.COH.CH(CH^3)^2$.

§ 2. — Déshydratation comparative des deux alcools.

I. — *Réactions applicables à la comparaison.*

A. *Action de la chaleur.* — Le bromure secondaire obtenu par addition au pseudobutyl-éthylène distille sans décompo-

(*) *Liebig's Annalen*, t. CLXV, p. 107.

sition sous la pression atmosphérique. Au contraire, le bromure de l'alcool pinacolique, dans les conditions où nous nous sommes placé, dégage toujours plus ou moins de gaz bromhydrique.

Pratiquement, lorsqu'on fait agir sur une grande quantité de bromure de l'alcool un corps capable de lui enlever HBr, il arrive un moment où, après plusieurs débromurations successives, le bromure restant non attaqué bout sous la pression ordinaire sans aucun dégagement acide, et sans même posséder d'odeur vive au moment où il distille.

Il ne faut peut-être pas chercher dans cette différence un caractère net permettant de différencier le bromure secondaire du bromure tertiaire; nous devions cependant le mentionner.

B. *Action du sodium.* — L'hydrocarbure saturé obtenu par réduction a un point d'ébullition assez nettement différent, suivant que l'on opère avec le bromure secondaire ou tertiaire. Mais la différence des points d'ébullition est la seule que nous ayons pu fixer, et les rendements sont trop faibles pour que cette méthode puisse devenir vraiment pratique. La bromuration du produit saturé est difficile et peu sûre (Exp. 337).

Reste le bromure régénéré par $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ et HBr. Nous pouvons faire sur lui l'essai avec Br. puis KOH ainsi que nous l'avons exécuté sur le produit primitif (Exp. 329). Cependant nous n'avons donc fait que reculer la solution du problème, et cela sans avoir recueilli d'autre donnée que le point d'ébullition du carbure saturé.

C. *Formation du carbure acétylénique.* — Nous avons indiqué plusieurs fois l'action sur $(CH^3)^3 . C . CHBr . CH^3$ du brome suivie de celle de KOH alc. comme nous ayant *toujours* conduit à la formation d'un précipité cristallin avec le nitrate d'argent alcoolique. La réaction a été faite non pas seulement avec le produit de l'addition de HBr à $(CH^3)^3 . C . CH = CH^2$ simplement rectifié, mais aussi avec des résidus d'hydrolyse de ce même alcool (Exp. 309, 314) ainsi qu'avec des carbures éthyléniques obtenus dans l'action du sodium (Exp. 329).

Au contraire, *jamais* nous n'avons obtenu le même caractère

en opérant soit sur le bromure de l'alcool pinacolique $(CH^3)^2 . CBr . CH(CH^3)^2$, soit sur un dérivé quelconque de ce dernier.

On peut donc dire que jusqu'ici, et en se plaçant au point de vue exclusif de la production de carbure acétylénique, l'isomérisation directe d'un dérivé symétrique en dérivé dissymétrique n'a pu être démontrée.

Cette conclusion doit-elle être considérée comme apportant la solution du problème qui nous occupe? Je ne le pense pas. Pour motiver nos doutes, il nous suffira de rappeler nos essais sur le bromure de la pinacoline (Exp. 94, 95); en opérant dans les conditions les meilleures que l'on puisse réaliser et avec des quantités notables de produit, nous n'avons obtenu que de petites quantités ou des traces de carbure acétylénique.

A mon sens, il serait donc imprudent, parce que nous n'avons pas obtenu la réaction des carbures acétyléniques, de rejeter définitivement la possibilité de la présence d'un composé dissymétrique dans tous les produits de l'hydrolyse systématique du bromure symétrique $(CH^3)^2 . CBr . CH(CH^3)^2$.

D. *Action de l'acétate.* — Le bromure de l'alcool pinacolique, chauffé à reflux pendant quelques heures avec l'acétate de potasse fondu, est presque complètement transformé en tétraméthyl-éthylène mélangé de peu de carbure de Couturier.

Le résultat est identique, que l'on opère soit sur le bromure préparé au moyen de l'alcool, soit sur le bromure obtenu par saturation au moyen de HBr du tétraméthyl-éthylène ou du carbure de Couturier. Il est également le même lorsqu'on opère sous pression (Exp. 288).

Au contraire, si l'on exécute la même réaction sur $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ obtenu par saturation de $(CH^3)^3.C.CH{=}CH^2$, l'attaque sous pression ordinaire est plus faible dans les mêmes conditions; en tube scellé, il se forme de cette manière un produit non chloré Éb. 150-155°, dont la formation est caractéristique.

II. — *Application de ces réactions aux produits divers de l'hydrolyse.*

OXYDE D'ARGENT. — L'hydrolyse par l'oxyde d'argent humide et fraîchement précipité se fait plus facilement sur le bromure tertiaire (Exp. 230) que sur le bromure secondaire (Exp. 306, 307, 308).

EAU ET MAGNÉSIE. — Il y a la même différence pour l'action de l'eau en présence de la magnésie. Sous ce rapport, la comparaison de l'Exp. 305, où nous avons agi sur $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$, avec les opérations que nous avons faites sur une grande échelle avec le bromure de l'alcool (voir notamment Exp. 231, 233), semble tout à fait concluante.

POTASSE SÈCHE. — L'action de KOH sec donne lieu à des remarques du même genre.

Si on jette les yeux sur le tableau Exp. 249, on y voit (I) que après deux heures de chauffe environ 13 °/₀ du produit sont restés inattaqués. Au contraire, dans la colonne V, après *deux jours* de chauffe, il reste environ 30 °/₀ de bromure inaltéré. Et cependant dans cette dernière opération, faite simplement en vue d'obtenir du carbure de Couturier, on avait introduit 70 gr. de bromure n'ayant pas encore subi l'action de KOH. On voit que si l'on faisait une correction de ce chef, on arriverait à une différence remarquable entre le bromure tertiaire pur et le bromure résiduel.

D'autre part, il semble ressortir de Exp. 309, 313, si on tient compte de ses conditions, que le bromure secondaire est moins sensible à l'action de KOH sec que le bromure de l'alcool pinacolique.

Exp. 249 montre que les résidus de l'action de KOH sec contiennent un produit bouillant nettement à 130-131°; c'est un composé bromé, il bout sans aucune décomposition en restant incolore, et nous avons pensé à l'identifier avec le bromure obtenu par le pseudobutyl-éthylène. Malheureusement, nous n'avons à ce moment à notre disposition que la réaction du sodium.

Exp. 338. Dans un flacon à l'émeri contenant ces 40 gr. Éb. 130-131°, nous avons introduit 5 gr. de sodium ; après l'attaque complète du métal, traitement par l'alcool, par l'eau, décantation, lavage et dessiccation, nous avons obtenu 20 gr. :

a)	45 - 55° . . .	5 gr.
b)	55 - 70 . . .	1
c)	70 - 140 . . .	6
d)	140 - 180 . . .	2
e)	Rés. . . .	4

Le thermomètre employé est celui qui a servi aux Exp. 335, 337.

La fraction *c* traitée par le brome, puis par KOH alc., n'a pas donné la réaction avec la solution alcoolique nitrate d'argent.

Potasse aqueuse. — *A*. Donnons ici quelques détails au point de vue qui nous occupe actuellement sur Exp. 239. Comparaison de l'hydrolyse du bromure pur (I) et du bromure resté inattaqué (II) dans les opérations I :

Exp. 339.

	I.		II.	
	1260		152	
Origine . .	pur		I *b*.	
	a) -110°. . .	503 gr.	*a*) -110° . .	48 gr.
	b) -135 . . .	152	*b*) -130 . . .	9
	c) Rés. . . .	21	*c*) -135 . . .	40
			d) Rés. . . .	19

Les deux séries d'hydrolyses ayant été faites dans les mêmes conditions et chauffées pendant le même temps, il semble que, conformément aux remarques que nous avons faites antérieurement, les résidus contiennent, en plus forte proportion que le produit primitif, un bromure difficilement attaquable par la potasse aqueuse.

Exp. 340. Les 40 gr. Exp. 339 II *c* avaient distillé sans aucun dégagement acide ni même d'odeur piquante. L'action du sodium est restée *nulle* pendant plusieurs *mois ;* c'est probablement sous

l'influence du soleil que l'attaque a commencé. Après traitement par l'alcool et l'eau, on rectifie (thermomètre vérifié I) :

a)	46 - 50° . . .	5 gr.
b)	50 - 60 . . .	1 (b + c)
c)	60 - 90 . . .	
d)	125 - 140 . . .	2
e)	Rés. . . .	6

La fraction *d* traitée par le brome puis KOH n'a pas donné la réaction des carbures acétyléniques. Cependant, le point d'ébullition du mélange hydrocarboné 46-50° le différencie nettement du produit obtenu au moyen du bromure symétrique.

B. Reprenons maintenant le résidu distillé 140 gr. (Exp. 243*c*) de l'hydrolyse par la potasse d'une forte quantité (1923 gr.) de bromure de l'alcool pinacolique, et comparons au bromure obtenu directement. Nous avons traité dans les quatre opérations par une même solution de potasse (500 c. c. contiennent 200 gr. KOH cylindres) et pendant le même temps. Exp. 341.

Opérations.		I.	II.	II.	IV.
Bromure mis en œuvre . . .		137 gr.	150	82	79
Origine. Exp. :		243*b*	295	295 têtes	341*cd* II et III
KOH		150 c. c.	150	80	80
Rendement brut		130	90	60	52
Rectification.	*a*) - 85° .	1 c. c.	|	25 gr.	16 gr.
	b) 85 - 125 .	5 c. c.	38 gr.	4	3
	c) 125 - 136 .	114	40	17	22
	d) Rés. .	12	12	10	8

Le bromure non attaqué en I*c* répond à Br °/₀ 45,5 (théor. 48,48). La différence que relève le tableau précédent entre le bromure résiduel et le bromure non encore hydrolysé est très nette ; cependant ce résidu ne donne pas la réaction des carbures acétyléniques lorsqu'on le traite par le brome et la potasse.

Malgré l'insuccès de ce dernier essai, et les expériences sur le bromure (Exp. 94) nous ayant démontré le peu de sensibilité

de cette réaction, dans certains cas nous avons cherché dans l'acétate un moyen d'identification.

Exp. 342. 102 gr. (Exp. 341 I*c*) et 150 gr. d'acétate sont chauffés à l'ébullition pendant cinq heures. On distille. Produit lavé, séché et filtré 62 gr. :

a)	- 80°	. . .	4 gr.
b)	80 - 100	. . .	1/2 c. c.
c)	100 - 120	. . .	1/2 c. c.
d)	120 - 132	. . .	47 gr.
e)	Rés.	. . .	6

Exp. 343. Les 47 gr. Exp. 342*d* sont divisés en deux tubes contenant chacun 20 gr. acétate et chauffés deux jours à 200°. 20 gr. :

-110°	. . .	7 gr.
110 - 140	. . .	2
140 - 155	. . .	5
145 - 190 et Rés.	. .	4

Ces Exp. 342, 343 me paraissent démonstratives ; il est vrai que le rendement de 342 n'est pas ce qu'il devrait être, mais d'autres essais semblables accusent une perte notable (voir Exp. 318). Dans tous les cas, la présence de 47 gr. Éb. 130-132° dans Exp. 342 est incompatible avec la constitution exclusivement symétrique du bromure mis en œuvre.

Exp. 343bis. Le bromure résiduel (Exp. 235*c*) examiné Exp. 236 est chauffé pendant un jour à reflux (53 gr.) avec 100 gr. d'acétate. On recueille par simple distillation 40 gr. de liquide plus lourd que l'eau ; après lavage et dessiccation on en retire par rectification quelques gouttes sous 120°, puis 125-135° 34 gr. Cette fraction ne donne pas la réaction par le brome, puis la potasse. Les 28 gr. restants par 50 gr. acétate, deux jours à 200°, donnent par distillation 12 gr. que l'on rectifie après lavage et dessiccation :

-80°	. . .	7 gr.
Rés.	. . .	3

On a réuni aux échantillons *b, c, d, e* de Exp. 259, le *b* 288[bis]. Rectification : Exp. 344.

a)	- 80°	. . .	3 gr.	
b)	80 - 120	. . .	5	
c)	120 - 130	. . .	8	Subst. 0,2895 AgB. 0,2471 Br. °/o 32
d)	Rés.	. . .	7	

Les fractions *b*, *c* et *d* de cette distillation, auxquelles on a ajouté : 1° Exp. 258*c* + *d*; 2° Exp. 288*b* (I et II); 3° Exp. 301*c* (I, II, III), constituaient donc le résidu non ou peu attaquable par l'acétate provenant de bromures d'origine nettement symétrique. Exp. 345.

Ce bromure (total 50 gr.) a été divisé en trois tubes contenant, pour 1 partie, 2 parties d'acétate ; on chauffe deux jours à 200°. Un tube ayant sauté, on recueille par décantation 16 gr. :

- 75°	. . .	8 gr.	
75 - 135	. . .	2	
135 - 160	. . .	11	Odeur d'acétate.
Rés.	. . .	1	

Quoi qu'il en soit, la formation dans Exp. 343 et 345 d'une fraction Éb. 140-155° concorde avec ce que nous savons du bromure dissymétrique, et se trouve en désaccord avec les propriétés du bromure symétrique pur.

Si on se rappelle que les bromures traités dans ces derniers essais viennent exclusivement et directement d'alcool pinacolique préparé avec de la pinacoline pure (Exp. 243), il semble que nous soyons bien en droit d'admettre que le bromure normal

$$(CH^3)^2.CBr.CH(CH^3)^2$$

contient ou donne naissance à une petite quantité de

$$(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3.$$

III. — *Conclusions.*

Partant d'une combinaison dissymétrique $(CH^3)^3.C.CCl=CH^2$ dans laquelle nous n'avons pu jusqu'aujourd'hui découvrir d'une manière certaine la trace d'un dérivé symétrique, nous sommes arrivé à un carbure qui présente, lui aussi, tous les caractères d'un dérivé dissymétrique *pur*.

Celui-ci s'additionne aux acides halogénés; dès lors les produits symétriques, qui semblaient si difficiles à obtenir, deviennent le point d'aboutissement naturel de la plupart des réactions.

Dès l'addition de ces acides, il paraît exister des « transpositions » intéressantes à constater, et tout ce que nous pouvons affirmer, c'est que les éthers halogénés correspondant à l'alcool pinacolique secondaire existent plus ou moins.

En ce sens, il y a une différence marquée entre le chlorure et le bromure, deux éthers que nous avons étudiés avec assez de soin pour nous prononcer.

Le chlorure s'identifie, à mon sens, d'une manière remarquable avec le chlorure de l'alcool pinacolique, par les points d'ébullition et de congélation, et surtout par l'action identique de l'acétate et l'absence de formation d'un carbure acétylénique par Br puis KOH.

En passant par HCl, $(CH^3)^3.C.CH = CH^2$ est donc devenu $(CH^3)^2.C = C(CH^3)^2$.

L'étude du bromure est plus délicate. Nous croyons avoir démontré que tous les réactifs d'hydrolyse ou de déshydratation que nous avons utilisés donnent des dérivés symétriques, c'est-à-dire que dans ces conditions le bromure dissymétrique participe des propriétés du bromure symétrique. Il est même possible que l'hydrolyse du bromure dissymétrique donne exclusivement des composés symétriques. Dans ce cas il s'identifierait avec le bromure symétrique, si l'on venait à considérer le produit ultime de la réaction sans prendre garde aux différences d'énergie que l'on peut saisir entre les deux hydrolyses parallèles.

Le réactif qui nous a servi à différencier $(CH^3)^3.C.CH = CH^2$ de $(CH^3)^2.C = C(CH^3)^2$ est l'acide chlorhydrique en tube scellé, au bain-marie, pendant un jour ou deux. Il n'est évidemment pas rigoureux, mais, faute de mieux, il peut donner des indications qui me semblent très suffisantes, et je crois que la preuve de la présence du tétraméthyl-éthylène dans les produits de l'hydrolyse est, dans la plupart des cas, nettement établie.

Que ce dernier carbure soit le seul dans les produits de l'hydrolyse, c'est une question dont nous remettons l'examen à plus tard.

L'acétate de potasse n'agit pas autrement sous pression ordinaire que l'eau et les oxydes, le tétraméthyl-éthylène est le produit de la réaction, mais on retrouve une notable proportion de bromure non attaqué.

Cependant, le bromure non attaqué ne se comporte plus tout à fait vis-à-vis de l'acétate comme à une première rencontre, il semble plus faiblement attaqué. Toutefois il nous a été impossible d'arriver à un bromure qui résisterait complètement à l'action de l'acétate sous pression ordinaire. En tube scellé, le bromure secondaire fournit en abondance et d'une manière très nette, mais non exclusive, un éther acétique qui est vraisemblablement celui de l'alcool secondaire.

Le produit de l'addition de HBr à $(CH^3)^3.C.CH = CH^2$ est donc plus ou moins isomérisé, au moins est-ce la conclusion vraisemblable. Nous avons voulu expérimenter si avec le bromure dans les conditions qui nous ont servi pour le chlorure (chauffer quinze jours et nuits) on n'arriverait pas au bromure symétrique; le résultat a été négatif (*).

D'ailleurs, que l'isomérisation du bromure se fasse dans l'action de l'acétate ou que le bromure lui-même soit en partie isomérisé, cela n'a pas une importance extrême, puisqu'il est prouvé que la transposition est très importante sinon complète par exemple par les alcalis ou Ag^2O. Nous ne voulons donc retenir que deux faits : 1° la formation d'acétate en quantité importante dans certains cas avec le bromure d'addi-

(*) Voir note p. 250.

tion au pseudobutyl-éthylène ; 2° l'isomérisation prouvée dans d'autres cas mais possible dans celui-ci du dérivé dissymétrique en symétrique.

Examinons au même point de vue le bromure tertiaire. Que l'on opère sous pression ordinaire ou en vase clos, le produit de l'action de l'acétate est le même. En mettant en œuvre une quantité restreinte de produit, on pourrait croire que le tétraméthyl-éthylène mélangé de carbure de Couturier est le seul produit de la réaction.

Au contraire, étudiant de plus près le phénomène, on constate qu'il se forme une petite quantité de produit riche en bromure qui n'est plus attaqué aussi facilement par l'acétate. Ce dernier semble donner un produit semblable à l'acétate obtenu au moyen du bromure secondaire. Ce résultat important mais très délicat appelle d'autres recherches.

Il est cependant confirmé par les essais d'hydrolyse fractionnée que nous avons pu mener à bonne fin avec de grandes quantités de bromure symétrique ; il l'est notamment par Exp. 341, 343, 345.

En d'autres termes, le bromure symétrique *se comporte comme s'il* contenait une faible proportion de bromure dissymétrique ; le bromure dissymétrique, ou virtuellement tel, contient, ou se comporte comme s'il contenait, une proportion de bromure symétrique.

Tel est le résultat de nos longues et pénibles recherches sur l'alcool pinacolique, et cependant nous ne voulons pas le formuler d'une manière définitive en ce qui concerne l'isomérisation inverse des deux bromures.

Nous avions espéré, avant de publier ce mémoire, pouvoir en faire une vérification définitive, mais cela entraîne une telle somme de travail que nous avons dû renoncer momentanément à ce projet, qui aurait reculé la terminaison depuis longtemps désirée de ce labeur.

La question est d'ailleurs trop intéressante philosophiquement pour ne pas être dans la suite l'objet unique de nos préoccupations.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

CHAPITRE PREMIER

Influence de l'alcalinité de la solution sur la structure carbonée des dérivés de la pinacone.

C'est une notion admise par un grand nombre de chimistes, que, parmi les composés susceptibles d'isomérisation, l'alcalinité de la solution peut entraîner la formation de corps en quelque sorte anormaux.

En s'appuyant sur cette hypothèse, on a pu admettre notamment que l'éther acétylo-acétique, réellement $CH^3.CO.CH^2.COOC^2H^5$, prendrait dans certains cas la formule énolique $(CH^3).C(OH) = CH.COOC^2H^5$.

Il ne m'appartient pas de discuter ici ces faits. Mais quelle que soit la façon dont j'envisage actuellement leur interprétation, je crois devoir rappeler que, dès mes débuts dans l'étude des benzopinacolines, j'ai adhéré à la manière de voir que je viens de rappeler.

Les benzopinacolines et leurs dérivés donnent toutes deux du triphényl-méthane en présence de la soude; j'avais donc cru pouvoir attribuer la généralité de ce fait à une isomérisation, et ne lui accorder aucune importance dans l'étude de la constitution.

S'appuyant sur la même idée hypothétique, on pourrait, attribuant à la pinacoline et à tous ses dérivés la structure dissymétrique, supposer que la formation de l'alcool en milieu

alcalin entraîne la structure symétrique. L'alcool serait donc une exception dans l'histoire de la pinacoline.

Ce procédé, évidemment commode pour écarter les faits embarrassants, devient assez suspect si on considère combien sont peu nombreuses les réactions suffisamment connues de la pinacoline.

Cependant une hypothèse est intéressante et utile dès l'instant qu'elle est féconde, et, avant de la rejeter, mettons en balance les explications qu'elle fournit et la stérilité des conséquences qu'elle permettrait d'entrevoir.

Remarquons que les dérivés de la pinacoline, si on en excepte l'alcool, peuvent être considérés vraisemblablement comme dissymétriques :

$$(CH^3)^3.C.CCl^2.CH^3$$
$$(CH^3)^3.C.COOH$$
$$(CH^3)^3.C.C:(NOH)\,CH^3$$
$$(CH^3)^3.C.\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}:CH.CO.C(CH^3)^3$$

Ces dérivés ne se font pas tous en milieu acide ou neutre, mais toutes les réactions alcalines peuvent ne pas être également énergiques pour provoquer l'isomérisation.

La règle se restreint donc : les alcalis peuvent, dans certains cas, provoquer l'isomérisation en un type symétrique.

Relevons dans l'étude que nous avons exécutée les faits qui s'accordent avec elle :

1° La formation de la pinacoline serait elle-même le résultat d'une isomérisation par H^2SO^4; la pinacoline Friedel n'est pas tout à fait insoluble dans HCl; au contraire, si on traite par KOH la pinacoline ordinaire pure et complètement soluble dans HCl, elle cesse d'être complètement soluble dans cet acide;

2° Dans l'étude des dérivés par PCl^5 nous voyons que l'action du sodium sur $(CH^3)^3.C.CCl=CH^2$, en présence d'eau, se fait sans isomérisation; en réalité le milieu n'est pas alcalin, puisque le chlorure non saturé ainsi que le carbure qui en

dérive viennent former à la surface de la solution alcaline une couche qui ne subit que très imparfaitement son contact ;

3° Le bromure provenant de la fixation de HBr sur $(CH^3)^3.C.CH = CH^2$, et auquel nous serions autorisé à attribuer la constitution dissymétrique, perd HBr en donnant du tétraméthyl-éthylène. Ce départ de l'acide se faisant pour plus de facilité en solution alcaline, on pourrait croire que c'est l'alcali qui favorise la transformation vers le type symétrique ;

4° Quelle que soit la constitution de la pinacoline, nous remarquons que les deux réactions bien connues de ce corps fournissent l'une (PCl^5) un dérivé dissymétrique, l'autre (Na) un dérivé symétrique. La première réalise un milieu acide, la seconde un milieu alcalin. S'il était vrai que la nature de la solution eût réellement son importance dans la direction que suit le phénomène, il y aurait lieu de croire que l'alcool pinacolique donnerait naissance en solution acide à une certaine proportion de composé dissymétrique.

Je rappelle ces arguments non pas tant à cause de leur intérêt réel que pour faire l'histoire des idées qui m'ont amené peu à peu à mon interprétation actuelle ; mes idées anciennes ont au moins eu le mérite de provoquer des travaux très longs sur le bromure de l'alcool pinacolique, et de m'encourager à les poursuivre malgré des difficultés qui auraient pu paraître insurmontables.

Dans les expériences qui précèdent, je crois avoir donné certaines raisons tendant à faire admettre que le bromure de l'alcool contient ou donne naissance à une faible quantité de bromure dissymétrique.

Mais le produit dissymétrique se forme-t-il *parce que* la solution est acide? Telle est la question que nous avons maintenant à envisager. La réponse y sera faite aisément par la récapitulation de toutes les réactions de la pinacoline envisagées à ce point de vue.

1° La pinacoline Friedel serait un produit incomplètement isomérisé, étant formé par un contact incomplet avec l'acide ;

tandis que le procédé avec H^2SO^4 conc., passant par une solution sulfurique homogène, donnerait $(CH^3)^3C.CO.CH^3$ pur.

Le fait seul est exact; l'interprétation est fausse sous sa forme générale. En effet, certaines réactions fournissent la pinacoline en milieu alcalin; citons seulement l'action de KOH sur les bromures de pinacone et de pinacoline; rappelons aussi que l'action des alcalis sur la pinacoline Friedel n'en provoque nullement l'isomérisation;

2° L'oxydation de l'alcool pinacolique (dérivé symétrique) donne, il est vrai, de la pinacoline en milieu acide, mais le produit semble le même en solution alcaline (*);

3° L'oxydation de la pinacoline en milieu acide donne l'acide triméthylacétique, mais ce dérivé dissymétrique semble toujours accompagné d'acétone, dérivé symétrique. D'autre part, la production d'acide triméthyl-acétique se fait également en milieu alcalin;

4° La réduction de la pinacoline par le sodium donne un dérivé symétrique; nos essais en vue de la réaliser en milieu acide ou neutre n'ont donné aucun résultat. Le zinc-éthyle notamment fournit presque exclusivement des produits de condensation, comme avec les cétones renfermant — $CO.CH^3$;

5° Cette dernière condensation, propriété qui semble, d'après ce que nous savons, dépendre de la formule cétonique (dissymétrique), ne se fait pas par HCl concentré, mais très nettement par la potasse. Ce fait est donc directement opposé aux prévisions que nous faisait entrevoir l'influence de l'alcalinité;

(*) L'oxydation de l'alcool pinacolique par le permanganate en présence de H^2SO^4 est un procédé pratique pour obtenir la pinacoline dans un état de grande pureté. Nous comptons utiliser ultérieurement cette méthode en partant de l'alcool isopropylique.

L'oxydation par le même réactif en remplaçant SO^4H^2 par un courant de CO^2, donne un produit qui possède l'odeur de la pinacoline et bout vers 108°, mais il paraît difficile de l'obtenir exempt d'alcool. Le peroxyde de sodium donne un produit riche en alcool, mais qui contient aussi de la pinacoline ainsi que l'indique l'odeur du produit et son point d'ébullition situé vers 112°.

6° Dans l'étude du bromure de l'alcool, l'hydrolyse ne se fait pas autrement en milieu neutre ou acide qu'en milieu alcalin;

7° De même dans l'étude de l'alcool secondaire, la nature de la solution ne semble donner la clef d'aucune explication. L'hydrolyse du bromure se fait dans le même sens en solution alcaline ou acide.

Si le produit de HBr sur $(CH^3)^3.C.CH : CH^2$ se comporte au moins en partie comme $(CH^3)^3C.CHBr.CH^3$, le chlorure correspondant n'a rien qui permette de le différencier du chlorure symétrique $(CH^3)^2CCl.CH(CH^3)^2$ et l'iodure se transforme spontanément par l'eau en tétraméthyl-éthylène;

8° Depuis le jour ou j'ai pu réaliser d'une manière correcte et précise l'action de KOH sec. ou alc. sur $(CH^3)^3C.CCl^2.CH^3$ ou $(CH^3)^3C.CCl : CH^2$, je n'ai jamais pu isoler la moindre trace de tétraméthyl-éthylène, même en me plaçant dans les conditions les plus favorables à l'isomérisation.

De même la potasse alcoolique seule est sans action sur $(CH^3)^3C.CH : CH^2$.

Je crois avoir démontré qu'attribuer une influence directe à l'alcalinité ou à l'acidité de la solution dans le fait de l'isomérisation d'un type à l'autre, symétrique ou dissymétrique, est une hypothèse *inutile* et *stérile*.

CHAPITRE II.

Considérations générales.

Cette notion artificielle de l'influence de l'alcali dans l'isomérisation de la pinacoline étant écartée, nous pouvons chercher à jeter un coup d'œil d'ensemble sur les faits qui ont été exposés dans ce mémoire.

J'aime à répéter ici, au début de ces conclusions, les remarques que m'ont inspirées mes expériences sur la préparation de la pinacone : nous ne savons rien de la réaction qui lui donne naissance; la pinacone se fait comme telle, non pendant l'action du sodium, mais pendant la distillation; la présence de l'alcali paraît être nécessaire à sa formation.

Ce résultat négatif, s'il me procure de la satisfaction, ce n'est pas seulement qu'il affirme l'autorité de l'expérience sur la théorie, mais aussi que je lui trouve des analogies avec les faits que j'ai mis en lumière dans la synthèse de la chaîne benzénique. Là comme ici, contrairement à tout ce qu'on avait pu supposer, le produit que l'on vise est le résultat immédiat non d'une synthèse, mais d'une scission.

La pinacoline obtenue par H^2SO^4 concentré diffère de la pinacoline Friedel (H^2SO^4 dil.), au moins par ses caractères extérieurs. C'est la première que nous avons seule étudiée. Je crois avoir donné toutes les garanties de sa pureté. Celle-ci a été établie sur trois ordres de faits :

1° La pinacoline utilisée a été rectifiée soigneusement, et nous nous sommes efforcé d'établir l'identité des fractions têtes, cœur et queues de la dernière rectification;

2° L'ensemble de nos rectifications de la pinacoline dé-

montre qu'elle n'est accompagnée d'aucun produit à point d'ébullition voisin;

3° Les fractions de pinacoline aussi différentes que possible agissent toutes de la même manière sur PCl^5 et sur le sodium.

PCl^5 donne deux chlorures, le chlorure de Favorski $(CH^3)^3C.CCl^2.CH^3$ et le chlorure non saturé $(CH^3)^3C.CCl:CH^2$, composés dissymétriques des mieux caractérisés.

Les deux chlorures, presque seuls dans l'action à froid, sont accompagnés, lorsque l'opération se fait à chaud, de résidus notables, que je me suis attaché à étudier, mais sans arriver à une solution complète.

Il ressort pourtant nettement de mes recherches que :

1° A moins que dans les dérivés bouillant au-dessus de 200°, il n'y a pas de composé symétrique;

2° Le produit Éb. 70-80° est différent de tous les autres composés qu'il m'a été donné de rencontrer : c'est apparemment un dérivé du triméthyl-triméthylène. Rappelons toutefois certaines analogies, insuffisamment établies mais très curieuses, avec le carbure de Couturier;

3° Ces produits, ainsi que les deux chlorures retirés de ces résidus $C^6H^{12}Cl^2$ et $C^6H^{11}Cl$, sont le résultat de la scission d'un corps inconnu.

Nos études sur la chloruration du tétraméthyl-éthylène et du carbure de Couturier nous ont confirmé dans l'idée que la pinacoline ne se comporte en rien comme symétrique, exception étant toujours faite pour les produits à point d'ébullition élevé, au sujet desquels nous n'avons aucun renseignement.

Le chlorure non saturé, produit directement par l'action de PCl^5 suivie de distillation, est également un produit dissymétrique bien caractérisé; ni KOH alc., ni Na ne sont susceptibles de l'isomériser.

L'obtention de ce corps à l'état de pureté compte parmi les questions les plus difficiles que nous avons eu à résoudre. Chaque fois que l'on prépare ce corps sans suivre les précau-

tions toutes spéciales que nous avons données, ou bien qu'on le retire, par exemple, par KOH sur $C^6H^{12}Cl^2$, on arrive à un produit qui accuse un déficit de 2 à 3 °/₀ de chlore.

Nous avons été amené à ce propos à quelques considérations qu'il est peut-être intéressant de rappeler. Lorsqu'on traite la pinacoline par PCl^5 en excès (5 p. au lieu de 4), il peut paraître étonnant que le produit soit incomplètement attaqué, et que, si l'on néglige les lavages à HCl, il soit impossible d'arriver à $C^6H^{11}Cl$ pur. L'action de PCl^5 sur $C^6H^{12}O$ s'atténue donc à mesure que l'attaque se propage; elle paraît ne pas pouvoir dépasser une certaine limite dans les conditions ordinaires, et il semble que PCl^5 seul soit incapable d'attaquer la dernière fraction de pinacoline en présence du chlorure. Il s'ensuivrait que $C^6H^{11}Cl$ réagirait très facilement jusqu'à ne contenir plus qu'une certaine proportion de pinacoline, qu'il pourrait être plus stable à l'état impur qu'à l'état pur.

On voit combien cette interprétation, qui n'est contredite par aucune loi établie, introduirait d'analogies avec ce qui passe dans la dissociation.

Quoi qu'il en soit, nous avons prouvé, croyons-nous, que le sodium transforme quantitativement $(CH^3)^3C.CCl = CH^2$ en $(CH^3)^3C.CH = CH^2$, ce dernier contenant toutefois une proportion de carbure acétylénique C^6H^{10} que nous n'avons pu déterminer, et l'opération subissant des pertes d'ailleurs aisément explicables.

Dans aucune de leurs réactions, les chlorures de la pinacoline ($C^6H^{12}Cl^2$ *et* $C^6H^{11}Cl$) *ne donnent directement de dérivé symétrique* (*), mais, restriction qui est de nature à faire réfléchir, il n'en est pas de même des bromures correspondants. Aussi

(*) Comme bien des propositions discutées dans ce mémoire, ce que je dis ici ne doit pas être pris d'une manière absolument rigoureuse. Le chlorure non saturé, et surtout le chlorure de Favorski ne donnent pas de dérivé symétrique dans les conditions où nous avons opéré; mais il est possible qu'en mettant en réaction des masses considérables de produits on arrive à en découvrir. Les expériences de ce genre ne peuvent

bien que le bromure de pinacone, celui de pinacoline régénère par KOH la pinacoline, composé symétrique ou qui peut le devenir (*).

L'étude de l'alcool pinacolique nous conduit à une conclusion diamétralement opposée à tout ce que nous enseigne PCl^5. C'est un composé symétrique des mieux caractérisés, et même certains dérivés dissymétriques de la même série ont une tendance impérieuse à revenir directement au type symétrique.

Le type symétrique est constant dans la série de l'alcool ; le type dissymétrique revient directement à lui.

Le type dissymétrique est constant dans la série des dévrivés halogénés de pinacoline, mais le type symétrique ne revient à lui qu'en passant par la pinacoline.

On voit par cette comparaison que le choix de la formule exclusivement dissymétrique $(CH^3)^3C.CO.CH^3$ était assez malheureux.

Quoi qu'il en soit, existe-t-il, soit dans l'action de PCl^5, soit dans celle du sodium, la trace d'une transposition que la pinacoline aurait éprouvée? C'est ce point que nous avons principalement et le plus longuement visé. Cette recherche demandait des expériences d'une précision inaccoutumée en chimie organique, et nous avons cru pendant longtemps trouver la trace d'un dérivé symétrique dans la petite proportion de carbure (Éb. 70-80°) obtenue par suite de l'action de PCl^5.

être comparées à celles, beaucoup plus délicates, exécutées sur le bromure de l'alcool.

Nos études comprennent, comme on le voit, deux ordres de problèmes : 1° ceux conduisant à la constitution des composés comme on l'entend généralement; 2° ceux qui ont pour objet de déterminer l'équation d'équilibre d'un individu chimique, équation qui serait appelée à expliquer les phénomènes d'isomérisation.

(*) D'après les expériences de M. Couturier, le chlorure de Favorski avec l'eau sous pression à 100° donnerait de la pinacoline. Cette réaction serait à refaire, puisque le chlorure non saturé était inconnu à cette époque.

Nos recherches ont démontré ultérieurement que ce produit hydrocarboné ne contient pas de tétraméthyl-éthylène; sa scission par HCl rend la structure symétrique tout à fait invraisemblale. La formule symétrique n'a donc plus d'espoir que dans les dérivés à point d'ébullition élevé qui se retrouvent dans les résidus de l'action à chaud.

L'alcool pinacolique, dans le sens où nous nous sommes exprimé, est le seul produit de l'action du sodium. Nous croyons qu'il présente tous les caractères d'un corps pur; c'est un individu bien caractérisé, aussi bien, nous semble-t-il, que peut l'être un liquide de ce genre. Bien que cette conséquence ne ressorte pas d'un fait isolé mais demande pour s'appuyer l'ensemble de nos essais, nous attendons avec confiance la conclusion du lecteur sur ce point. Si l'alcool pinacolique a une individualité bien établie, la conséquence qu'il ne se forme pas de dérivé dissymétrique par l'action du sodium nous semble s'imposer.

Il n'existe donc aucune raison bien établie de croire que la pinacoline puisse changer de structure en passant soit à l'état d'alcool, soit à l'état de chlorure, et s'il pouvait survenir encore une preuve de ce genre, ce serait dans l'action de PCl^5. La formule oxyde sortirait donc victorieuse de cette longue lutte.

Quant à nous, notre avis ne penche nullement en ce sens, et nous préférons rester sur le terrain des faits. Les formules doivent être l'expression abrégée de nos expériences, et si la pinacoline donne deux réactions contradictoires, nous sommes en devoir de conclure que, à moins qu'une transposition ne soit prouvée dans l'un des cas, une formule unique est inadmissible. Puisque l'une des réactions donne un produit symétrique, l'autre un produit dissymétrique, cela veut dire que la pinacoline n'est ni l'un ni l'autre ou est tous les deux. La première alternative est incompatible avec toute idée de formule. Je crois que la seconde donne la clef de la question :

$$(CH^3)^2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}C(CH^3)^2 \rightleftarrows (CH^3)^3.C.CO.CH^3.$$

Si nous soumettons un semblable corps à l'hydrogénation, il s'explique très bien que l'hydrogène, s'attaquant de préférence à l'oxyde, forme exclusivement de l'alcool tertiaire.

Au contraire PCl^5, s'il est vrai qu'il ait plus d'affinité pour la cétone, donnera exclusivement le chlorure dissymétrique.

Le terme exclusivement sera rigoureusement vrai si la différence est suffisante entre l'aptitude réactionnelle des deux isomères virtuellement possibles isolément.

En outre, plus l'action sera lente, plus elle tendra vers la normale. La réaction pourra être considérée comme telle, non pas quand elle ne sera le résultat d'aucune isomérisation, mais quand le produit sera unique.

La comparaison entre PCl^5 à froid et à chaud est intéressante à ce point de vue.

On voit que cette interprétation introduit dans l'étude des réactions courantes de la chimie organique les idées de Berthollet sur les équilibres chimiques et les notions si fécondes découvertes expérimentalement par H. Sainte-Claire-Deville.

Elle crée pour certains corps des formules d'équilibre confrontant les deux types suivant lesquels un corps donné est susceptible de réagir.

A quels corps s'appliqueraient ces formules ? Leur emploi serait-il restreint à ceux qui présentent des phénomènes de ce qu'on a appelé la tautomerie ? Ou bien le dernier terme est-il superflu, et les cas qu'il vise ne sont-ils pas l'extension d'une propriété générale commune à tous les corps susceptibles de s'isomériser ?

Nous pensons que divers phénomènes observés dans ce travail ont en ce sens un certain intérêt : nous voulons parler de la décomposition aisée mais très limitée du chlorure non saturé, de la difficulté très grande et non encore aplanie d'obtenir à l'état de pureté rigoureuse les éthers halogènes de l'alcool pinacolique.

Il s'agirait actuellement d'apporter la preuve expérimentale directe, que la pinacoline répond réellement à la formule

d'équilibre que nous avons posée. Les soins scrupuleux que nous avons mis à étudier les deux réactions principales disent assez que nous n'estimons pas comme possible de faire cette preuve sur ce terrain. Mais l'oxydation de la pinacoline ne manque pas d'intérêt à cet égard.

C'est la question la plus élevée de nos recherches. Quelle est l'individualité chimique de la pinacoline? En y réfléchissant, on peut voir qu'elle est entièrement et exclusivement basée sur la *réversibilité* du phénomène de « transposition moléculaire », et que, à moins de tomber dans des distinctions absolument arbitraires, il n'y a pas lieu d'admettre exclusivement plutôt une formule que l'autre.

D'ailleurs, l'un des dérivés que nous avons étudiés semble devoir nous fournir ultérieurement la preuve expérimentale nette et précise, que nous avons vainement cherchée pour la pinacoline. Il s'agit de l'alcool pinacolique. Ici nous avons deux séries de dérivés et nous pouvons raisonner par comparaison.

Le bromure dissymétrique auquel son origine donne la formule $(CH^3)^3.C.CHBr.CH^3$ forme toujours des produits d'hydrolyse symétriques et se comporte comme son isomère $(CH^3)^2.CBr.CH(CH^3)^2$. Cette tendance impérieuse du dérivé dissymétrique à passer à l'état symétrique n'exclut cependant pas la tendance inverse, et nous avons pu constater que le bromure symétrique donne une petite quantité de bromure dissymétrique. Ce dernier fait demande cependant à être mieux établi, mais nous ne nous dissimulons pas que, bien prouvé, il apporterait une modification fondamentale à la notion d'individualité chimique que nous a léguée la théorie atomique.

L'application de la notion d'équilibre suivant les principes que nous venons d'exposer entraînerait cependant des conséquences et souffrirait des objections que nous ne voulons pas passer sous silence.

La pinacoline étant une sorte de moyenne entre deux formules que nous nous sommes habitués à considérer comme

représentant chacune un individu, il devient évident que les autres corps qui présenteraient le même phénomène, si la notion est exacte, devront présenter des états d'équilibre différents pour chacun d'eux.

Cependant, imaginons des corps isomérisables qui, au lieu d'être représentés par un seul individu, comme la pinacoline ordinaire, possèdent deux isomères nettement différents, comme la benzopinacoline. Notre conception ne nous conduit-elle pas à une impossibilité, puisque, à un mélange qualitativement toujours identique à lui-même, correspondraient deux états d'équilibre?

C'est en vue d'étudier cette question expérimentalement que nous avons repris l'étude des benzopinacolines; nous en attendons de grands éclaircissements.

Dans tous les cas, nous n'avons pas voulu rejeter dès l'abord notre manière de voir en présence de l'objection que nous venons de faire; et, en y réfléchissant, le fait ne serait pas plus inadmissible que la notion si inattendue, et si bien prouvée cependant, du maximum de dissociation.

Quoi qu'il en soit, l'étude scrupuleuse et impartiale des faits relatifs à la pinacoline nous a conduit à une interprétation que nous croyons rigoureuse. S'étend-elle seulement à quelques corps qui constitueraient en quelque sorte des exceptions (tautomères)? Est-elle la manifestation d'une propriété fondamentale?

Nous ne voudrions pas, en répondant à ces questions, nuire au résultat de nos recherches. Il est expérimental et doit rester tel.

NOTES GÉNÉRALES

I. — De l'identification.

Il n'est pas sans intérêt de rappeler ici que l'origine de nos recherches sur la pinacoline se trouve dans le doute que nous avions conçu au sujet de l'identification de la pinacoline Friedel avec la pinacoline de Butlerow. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que nous nous soyons armé de scepticisme envers l'identification en général, au moins chaque fois qu'il s'agit de liquides.

On voit que, dans cet état d'esprit, la manière d'expérimenter adoptée par nous est la plus rigoureuse.

Généralement lorsqu'on fait des recherches sur un composé, on le prépare par une méthode déterminée, toujours la même, sans plus s'inquiéter souvent de savoir si l'objet des recherches est toujours rigoureusement identique à lui-même. Dès qu'il s'agit de travaux de précision, cette technique ne peut conduire à aucun résultat rigoureusement certain.

Au contraire, nous nous sommes astreint à indiquer pour chaque expérience la source de l'échantillon que nous avons mis en œuvre, et l'on ne peut méconnaître les avantages de cette méthode, notamment pour la découverte du carbure Éb. 70°-80° dans l'action de PCl^5.

Si, comme nous croyons l'avoir démontré, la préparation de la pinacone ne donne pas des résultats constants, si c'est l'action de la chaleur qui lui donne naissance, et cela dans des circonstances essentiellement variables, qui oserait prétendre que le produit est toujours identique à lui-même? Et le fait même qu'il aurait un point d'ébullition constant serait-il une preuve suffisante de cette identité?

Au fond, c'est parce que nous ne croyons pas à la possibilité d'identifier rigoureusement, par la seule distillation, deux liquides d'origine différente que nous avons fait tous nos efforts pour raisonner sans cette

identification. Et pour préciser cet état d'esprit, nous rappellerons les raisons invoquées au sujet du chlorure d'addition de HCl à $(CH^3)^3C.CH=CH^2$. Assurément, il n'est pas rigoureusement identique au chlorure de l'alcool, puisque nous lui connaissons une impureté due à la présence du $(CH^3)^3.C.C \vdots CH$, mais il se comporte chimiquement comme le chlorure de l'alcool et le rapprochement suffit à nos conclusions. Nous n'entendons nullement aller au delà.

II. — Rectifications et distillations.

Elles ont toujours été faites avec des appareils Le Bel-Henninger, munis de toile de platine, et venant de la maison Alvergniat. On opère avec des appareils à quatre ou six boules et de grandeur appropriée à la masse de liquide à distiller. Les distillations qui ont été exécutées dans un simple ballon font l'objet d'une mention spéciale dans nos notes.

Lorsqu'il s'agit d'un liquide volatil comme le pseudobutyl-éthylène (Éb. 42°) et même le tétraméthyl-éthylène (Éb. 72°), surtout dans les petites expériences d'essai, nous recueillons le liquide distillé dans un matras refroidi soit dans la glace, soit dans la glace mélangée de sel. Celui-ci est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux trous : l'un donne passage à l'allonge qui conduit du tube réfrigérant jusque dans la panse du matras ; l'autre fixe un petit tube en communication avec l'air.

La séparation exacte des corps par distillation fractionnée exige certains soins. Le plus important est de travailler lentement. Par exemple, si l'on veut séparer le pseudobutyl-éthylène (Éb. 42°) du chlorure (Éb. 97°), il est absolument nécessaire, pour obtenir une séparation nette, de prolonger très longtemps la distillation des têtes : on règle la flamme pour la distillation de la première fraction et, après le passage de celle-ci, on la maintient encore pendant une demi à une heure en l'augmentant même un peu. Grâce à cette précaution, on n'obtient pas une goutte entre 55° environ et 90°. Nous avons toujours usé de ces soins dans nos essais, et ils sont très importants, notamment en ce qui s'applique à la recherche du tétraméthyl-éthylène dans le carbure acétylénique.

Dans toutes les distillations que nous avons exécutées, nous n'avons

jamais noté de chiffres à peu près. La température indiquée dans nos notes marque toujours le point exact où le flacon récepteur a été changé.

Quelle que soit la pureté du liquide qu'on distille, on recueille toujours un résidu. Celui-ci varie de 2 à 15 gr., d'après la dimension des appareils que nous avons utilisés. Par exemple, 5 gr. de résidu sur 20 gr. de produit distillé ne sont pas négligeables, puisque nous avons généralement pris des appareils de grandeur appropriée.

III. — Thermomètres.

Nous nous sommes servi des thermomètres d'Anschütz que le commerce allemand donne comme des appareils pour recherches. Ces instruments, utilisés pendant quelques mois, ont varié dans des limites que nous étions bien loin d'imaginer (plusieurs cinquièmes de degré). Il s'ensuit que nos indications n'ont aucune valeur absolue, à moins que l'on ne mentionne l'emploi de thermomètres vérifiés.

Nous avons utilisé deux instruments de ce genre; ils sont désignés dans notre mémoire par les chiffres I et II. Ils nous ont été fournis par la maison Altmann, à Berlin, comme thermomètres normaux de premier ordre. Ces instruments avaient été vérifiés à l'Institut physico-technique de Charlottenburg. Après la terminaison de nos expériences, nous les avons fait vérifier à nouveau au même Institut.

Thermomètre I marque :

	3 avril 1903.		10 septembre 1904.	
0°	sans erreur appréciable.		Sans erreur appréciable.	
à + 40°	0,1	trop haut.	0,1	trop haut.
50°	0,15	id.	0,15	id.
60°	0,15	id.	0,15	id.
70°	0,15	id.	0,15	id.
80°	0,15	id.	0,15	id.
90°	0,15	id.	0,15	id.
100°	0,15	id.	0,15	id.
110°	0,2	id.	0,15	id.

Thermomètre II marque :

	12 décembre 1902.		10 septembre 1904.
0°	pas d'erreur appréciable.	0°	0,05 trop haut.
79°	0,1 trop bas.	80°	pas d'erreur appréciable.
100°	0,2 trop haut.	100°	0,15 trop haut.
126°	0,2 trop haut.	125°	0,15
150°	pas d'erreur appréciable.	150°	0,15

Ces instruments n'ont donc pas varié d'une manière appréciable pour des recherches comme les nôtres; il est vrai de dire que le thermomètre I a très peu servi et jamais au-dessus de 75°; quant à II, plus employé que le précédent, il n'a cependant pas été utilisé d'une manière courante; on ne lui a jamais fait dépasser 125°.

IV. — Détermination du point d'ébullition.

Les lectures thermométriques, exécutées au moyen d'une simple loupe à lectures, ont toutes été faites en introduisant toute la colonne mercurielle dans la vapeur. A part cela, elles n'ont pas fait l'objet de soins spéciaux. Le tube supérieur du déphlegmateur n'a pas été entouré d'un manchon de verre. En réalité, nous n'avons pas eu en vue de déterminer des points d'ébullition, et nous ne donnons pas nos chiffres comme des constantes. Le point d'ébullition ne nous a servi que comme donnée relative pour la purification des corps et l'examen de leur pureté.

V. — Opérations en tubes scellés.

Les tubes scellés ont été chauffés au bain-marie ou au bain d'huile; nos fours à l'huile sont réglés par un simple robinet à gaz muni d'un petit cadran régulateur; leur température est donnée par trois thermomètres plongeant à différentes profondeurs dans l'huile; la température ne varie guère de plus de 5° dans l'intervalle de la chauffe.

Les tubes scellés susceptibles de renfermer un produit volatil (C^6H^{10}, C^6H^{12}) sont toujours refroidis dans la glace ou la glace et le sel avant de les ouvrir.

Une journée de chauffe comporte onze heures, dont environ deux heures nécessaires pour que le four atteigne la température de 150°.

VI. — Potasse alcoolique.

Nous l'écrivons par abréviation KOH alc.; c'est une solution de potasse dans l'alcool qui donne à la température ordinaire une masse complètement solide et homogène.

VII. — Densités.

La détermination précise de la densité des liquides que nous avons étudiés a été de notre part l'objet de soins particuliers. Cependant nous n'estimons pas cette constante d'un intérêt réel pour le but de nos recherches. Mais la densité des composés organiques est si souvent invoquée, qu'il peut paraître intéressant de fixer expérimentalement la limite de précision de cette constante dans les expériences faites avec soin mais courantes. C'est en vue de réunir des données de ce genre que nous avons abordé ces déterminations au cours de nos recherches. Peut-être en poursuivrons-nous le but.

Tous nos essais ont été exécutés avec des flacons de Regnault en verre de Schott très soigneusement bouchés à l'émeri et à col très étroit, environ 3 millimètres au total. Ils se remplissent au moyen de petits entonnoirs spéciaux.

Nous nous sommes d'abord servi de picnomètres de 25, puis de 50 c. c.

Toutes les pesées sont faites avec une tare de même verre et de même dimension.

Les flacons sont remplis à 0° dans un entonnoir à glace fondante, la pesée est toujours vérifiée après vingt-quatre heures. Les flacons que nous avons utilisés tiennent, sans perte de poids sensible, les liquides même bouillant vers 70°; au contraire, malgré des rodages répétés, il ne nous a pas été possible d'avoir des poids constants avec un liquide bouillant vers 40°.

Les pesées se font avec des poids en cristal de roche. La pesée étant toujours vérifiée vingt-quatre heures après et sans déplacer les poids, l'usage très commode de poids en cristal ne nous semble guère présenter d'inconvénients.

Nos premiers essais ont été faits avec une balance de Sacré du même modèle que celles qui ont servi à Stas, et dont il a vanté les qualités.

Sans vouloir parler du chlorure non saturé, dont les échantillons essayés pourraient ne pas présenter une constance satisfaisante, remarquons que l'observation attentive de tous les soins que nous venons de rappeler ne nous a pas conduit à des chiffres bien constants, notamment pour la pinacoline (voir plus loin échantillons *A* et *B*). C'est en vue de les préciser que nous avons eu recours à l'emploi d'une balance de haute précision identique de construction à la balance du kilogramme à pesées rapides du Bureau central des poids et mesures. Cet instrument, construit par M. Boët, à Bruxelles, suivant les plans de M. le Dr S. De Lannoy, directeur du Bureau central, a été étudié pour réunir les trois qualités essentielles d'une balance de laboratoire : grande sensibilité, stabilité considérable et rapidité de fonctionnement, sans sacrifier l'une de ces qualités à l'avantage des deux autres (*). Sa portée est de 1 kilogramme, et on peut lire directement sur l'échelle des différences de poids de $^{1}/_{100}$ de milligramme.

La remarquable constance de cet instrument nous a conduit à des chiffres sensiblement plus rapprochés les uns des autres, et que nous considérons, partant, comme plus proches du chiffre réel. On remarquera même que dans l'essai de la pinacoline le même picnomètre a donné le même chiffre; il y a peut-être là une erreur tenant à la jauge de l'instrument qui, comme on pourra le voir, n'a pas fait l'objet de vérifications aussi soignées que les picnomètres de 25 c. c.

Quoi qu'il en soit, on voit par la densité du chlorure non saturé que la constance de composition de divers échantillons n'est pas absolue; on voit aussi de quels soins il faut s'entourer pour arriver, avec un produit bien identique, à des chiffres que l'on est en droit de considérer comme constants.

Une dernière question se pose, à savoir quelle garantie présente le point d'ébullition pour identifier deux liquides. Ce que nous avons dit plus haut sur l'identification nous évitera de nous prononcer sur une question aussi délicate, mais on reverra avec intérêt la note de la page 168 sur ce point.

(*) Voir *Zeitschrift für Instrumentenkunde*. Berlin, septembre 1897.

1° *Poids et jauge des picnomètres.*

	III (25 c. c.)	I (25 c. c)	V (50 c. c.)	IV (50 c. c.)	IX (50 c. c.)	VIII (50 c. c.)
	—	—	—	—	—	—
Picnomètre vide	1,4045	0,2705	0.0916	1,31665	0,84385	2,12075
Id. après dét. de C^6H^{12}. . . .	1,4045	—	0,0913	1,31665	0,8441	—
Id. id. de l'eau	1,4044	0,2705	0,0918	1,3168	—	-
Id. courant d'air sec.	1,4048	0,2705	0,0914	1,3163	—	»
Id. id.	—	—	0,0914	1,3165	—	»
Rempli d'eau à 0°	25,4560	25,2335	50,2340	50,49335	50,9248	52,1965
Nouvelle détermination	26,4538	25,2220	—	—	—	—

2° *Densité de divers échantillons de* $C^6H^{11}Cl$.

Échantillons	A	B	D	D	E	E	G	F
Cl °/₀	30,27	30,75	29,37	29,37	30,12	30,12	25,6	29,27
Picnomètre	III	I	III	I	III	I	I	V
Picnomètre rempli à 0°	24,1205	22,9515	23,8190	22,6092	23,9560	22,6520	22,6330	45,58975
Id. après 24 heures	—	»	23,8180	22,6085	23,9560	22,6520	22,6330	45,58975
Id. repesé après 48 heures	24,1190	22,9502	—	—	—	—	—	—
Id. id 12 id.	24,1187	22,9502	—	—	—	—	—	—
Id. id. 12 id.	—	22,9497	—	—	—	—	—	—
Chiffre adopté	24,1190	22,9502	23,8180	22,6085	23,9560	22,6520	22,6330	45,5897
Picnomètre à eau, valeur adoptée	26,4545	25,2220	26,4545	25,2220	26,4545	25,2220	25,2220	50,2340
Picnomètre vide, valeur adoptée	1,4045	0,2705	1,4045	0,2705	1,4045	0,2705	0,2705	0,0914
Densité	0,9067	0,9089	0,8947	0,8953	0,9003	0,8950	0,8963	0,9074

ORIGINE DE CES ÉCHANTILLONS. — *A*. Chlorure obtenu par chloruration forcée (en même temps de $C^6H^{11}Cl^3$) et dosant Cl °/₀ 29.1; on l'avait ensuite rectifié sur du sodium, il distillait alors entre 95°8 et 96°1 et dosait Cl °/₀ 30.27.

B. Chlorure dosant Cl °/₀ 29.0; après un nouveau traitement par PCl^5 (Éb. 97°.2 à 97°.3) Cl °/₀ 29.46; on traite par le sodium en distillant en présence de métal, Cl °/₀ 30.75.

D. Le chlorure de Exp. 31 et 33, soigneusement rectifié, puis distillé après séjour sur le sodium avec une quantité notable de ce métal, distille entre 97° et 98°. Cl °/₀ 29.5 et 29.37.

E. Le chlorure résiduel de la préparation du pseudobutyl-éthylène a été distillé sur le sodium et rectifié trois fois. Cl °/₀ 30.12.

G. Nous donnons, à titre de renseignement, la densité d'un chlorure titrant Cl °/₀ 25.46.

F. Chlorure Exp. 137 an. IV.

3° *Densité de la pinacoline.*

Échantillon	A	A	B	B	C	D	E	E
Picnomètre	I	III	I	III	V	IV	IV	V
Picnomètre + pinacoline à 0°	20,8430	22,0327	20,8488	22,0480	41,4457	42,6854	42,68585	41,44845
Id. après 24 heures.	20,8430	22,0331	20,8488	22,0477	—	—	42,6866	41,4485
Id. id.	—	—	—	—	—	—	42,6867	—
Chiffre adopté	20,8430	20,0333	20,8488	20,0477	41,4457	42,6854	42,6866	41,4485
Picnomètre vide et sec	0,2705	1,4045	0,2705	1,4045	0,0914	1,3165	1,3165	0,0914
Picnomètre + eau à 0°	25,2220	26,4545	25,2220	26,4538	50,2340	51,49335	51,49335	50,2340
Densité à 0°	0,8245	0,8235	0,8245	0,8241	0,8247	0,8245	0,8245	0,8248

ORIGINE DE CES ÉCHANTILLONS. — *A*. Pinacoline rectifiée huit fois, Exp. 32, Rect. VIII *c*.

B. Exp. 36, Rect. III *b*.

C, *D*, *E*. Exp. 202, Rect. *α*. On trouvera en note, page 168, la dernière rectification de ces produits. La densité *E* se rapporte au produit des queues; *C* et *D* aux produits cœur et des têtes sans que nous puissions assurer qu'ils n'ont pas été intervertis.

Ces déterminations permettent de conclure que la densité admise pour la pinacoline (0,8265 à 0°) est inexacte.

4° *Densité du pseudobutyl-éthylène.*

Échantillon	A	B	B
Picnomètre	I	IX	•
Picnomètre rempli à 0°	17,0846	34,6095	35,8765
Id. après 4 heures	17,0846	—	—
Id. le lendemain	—	34,6075	36,8758
Id. id. après 1 heure .	—	34,6072	36,8757
Id. id. après 2 heures.	—	—	36,8748
Chiffre adopté	17,0846	34,6075	36,8760
Picnomètre rempli d'eau à 0°	25,2290	50,9248	52,1965
Picnomètre vide.	0,2705	0,8440	2,12075
Densité à 0°	0,6739	0,6742	0,6741

Origine de ces échantillons. — *A*. Carbure rectifié et bouillant 41°3-42°4.

B. Exp. 170 I, Éb. 40°2-41°0.

5° *Densité du carbure de Couturier.*

Origine de l'échantillon examiné : Exp. 291.

	I.	II.
Picnomètre rempli d'eau à 0° . .	31,3433	—
Id. vide.	1,2768	—
Id. rempli de C^6H^{12} à 0° .	37,3015	37,1748
Densité à 0°	0,7194	0,7188

ERRATA

Page 35, ligne 2, *au lieu de :* Exp. 38-39, *lisez :* Exp. 38.

» 43, ligne 35, *au lieu de :* le purifier, *lisez :* purifier le chlorure essoré.

» 55, ligne 9, *ajoutez :* Ces résidus donnent à la distillation environ 22 °/₀ entre 120 et 150° mais sans arrêt.

» 55, ligne 11, *au lieu de :* 110-115°, *lisez :* 100-115°.

» 57, Exp. 34 IV', poids mis en œuvre, *au lieu de :* 383, *lisez :* 373.

» 57, id., Origine, *au lieu de :* VIII *a*, *lisez :* III *a*.

» 59, Exp. 36, Rappelons à propos de cette Expérience que les thermomètres utilisés par nous n'étaient pas toujours comparables entre eux.

» 60, ligne 12, *au lieu de :* pinacoline, *lisez :* pinacone.

» 62, ligne 28, *au lieu de :* constitution, *lisez :* composition.

» 65, ligne 28 et suivantes, *au lieu de :* 175, *lisez :* 175 gr.

» 69, ligne 17, de 95-110° on a recueilli 3 gr.

» 74, ligne 1, *après* et demi, *ajoutez :* avec 400 gr. KOH pulv.

» 75, ligne 15, de 90-110°, *au lieu de :* 36 et 27, *lisez :* 31 gr. et 20 gr.

» 75, ligne 29, *au lieu de :* Exp. 73, *lisez :* Exp. 74.

» 75, ligne 30, *au lieu de :* Exp. 76, *lisez :* Exp. 77.

» 80, ligne 1, après 16 gr., *ajoutez :* contenant chacun 20 c. c. KOH alc.

» 80, ligne 27, *au lieu de :* Exp. 56, *lisez :* Exp. 55.

» 85, la note (*) se rapporte à la ligne 5.

» 85, ligne 21, *au lieu de :* Exp. 76, *lisez :* Exp. 77.

» 87, ligne 12, *au lieu de :* $(CH^3)^3CCl : CH^2$, *lisez :* $(CH^3)^3.C.CCl{=}CH^2$.

» 91, ligne 20, *au lieu de :* tout à fait, *lisez :* tout fait.

» 97, ligne 24, *au lieu de :* 30 gr., *lisez :* 37 gr. et *au lieu de :* Exp. 50, *lisez :* Exp. 47.

» 101, ligne 23, *au lieu de :* 80-100°, *lisez :* 80-110°.

» 104, note (*) à l'indice de brome *ajoutez :* Br. °/₀ trouvé 200, calc. 190.

» 110, ligne 10, *ajoutez en marge :* Exp. 129.

Page 125, ligne 11, *ajoutez :* (**) la présence de ce carbure non absorbé est due à une action incomplète de HBr, ainsi que cela ressort des essais suivants, notamment Exp. 154.

» 127, ligne 2, *supprimez :* Exp. 145-146.

» 127, lignes 28 et 29, *au lieu de :* AgCl, *lisez :* AgBr.
» Cl °/₀ » Br °/₀.

» 137, à la note (*), *ajoutez :* on s'est servi du thermomètre vérifié II.

» 144, ligne 7, *ajoutez en marge :* Exp. 163.

» 144, ligne 12, *ajoutez :* L'origine de Exp. 163 II B est 163 II A*g*.

» 157, ligne 23, *ajoutez en note :* c'est en tube scellé que nous aurions dû faire l'essai à l'acétate sur le bromure ainsi obtenu.

» 161, ligne 7, après 38°-39°, *ajoutez en note :* Dans une expérience que nous n'avons pu répéter, le produit retiré de la solution ammoniacale n'agissait pas sur le chlorure cuivreux.

» 161, ligne 32, *au lieu de :* avons, *lisez :* avions.

» 181, ligne 12, *au lieu de :* dist. BC Dist. VII et C Dist. VIII moins les résidus, *lisez :* dist. BCD Dist. VII, Exp. 213 moins les résidus.

» 207, note (**), *au lieu de :* II et III, *lisez :* II' et III'.

» 209, ligne 11, après 229 gr., *ajoutez :* (Exp. 252 *b* + *c*.)

» 222, note (*), *au lieu de :* Ca^2Cl^2, *lisez :* Cu^2Cl^2.

» 237, ligne 24, *ajoutez la note :* Nous considérons ici la question quant au résultat pratique que nous avons acquis. D'ailleurs si l'éther bromhydrique contenait, à l'état de traces, le bromure secondaire, les bromhydrines dont il est question le contiendraient vraisemblablement aussi

» 265, ligne 13, *au lieu de :* 243 *c*, *lisez :* 243 *b*.

» 266, ligne 1, *au lieu de :* réaction, dans certain cas nous..., *lisez :* réaction dans certain cas, nous...

Achevé d'imprimer le 20 février 1905.

SUR

LES FAISCEAUX DE SURFACES

DU SECOND ORDRE

PAR

C. SERVAIS

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GAND

(Présenté à la Classe des sciences, dans la séance du 1er juin 1901.)

AVANT-PROPOS

Les situations relatives de deux quadriques Σ_1 et Σ_2, correspondent aux diverses hypothèses concernant les éléments doubles de deux espaces projectifs (*). Mettre en évidence ces diverses hypothèses et étudier dans les cas généraux et les cas limites correspondants, les variétés des faisceaux de quadriques, tel est l'objet de ce travail. On utilise uniquement la projectivité réelle, sans recourir au principe de continuité. La représentation des éléments imaginaires est celle de von Staudt.

Le dernier paragraphe est consacré aux cubiques gauches; on y trouve une contribution aux intéressantes recherches de M. Cremona sur la conique centrale.

(*) von Staudt, *Beiträge zur Geometrie der Lage*, n° 558. — Reye, *Leçons sur la géométrie de position*, Bd II, S. 159.

SUR

LES FAISCEAUX DE SURFACES

DU SECOND ORDRE

CHAPITRE PREMIER.

§ 1. — Involutions et formes projectives.

1. Étant donnés une involution $(a_1b_1, a_2b_2...)$ et un élément réel s du support de cette involution, on détermine les conjugués harmoniques s_1, s_2... de s par rapport aux différents couples d'éléments réels ou imaginaires conjugués de cette involution. Si s varie, les formes $(s_1, s_2...)$ sont projectives entre elles ; car les couples de rayons a_1b_1, a_2b_2..., réels ou imaginaires conjugués, sont les tangentes menées du point réel $P \equiv (a_1b_1)$ aux coniques d'un faisceau tangentiel ; le faisceau $(s_1, s_2...)$ est perspectif à la ponctuelle des pôles de la droite s ; et si s tourne autour de P, ces ponctuelles sont projectives entre elles.

Une forme $(p_1p_2...)$ *projective à* $(s_1s_2...)$ *est dite projective à l'involution* $(a_1\,b_1, a_2\,b_2...)$; l'élément p_i correspond au couple $a_i\,b_i$, et il est l'homologue de chacun des élements a_i et b_i.

2. Il reste à définir *la correspondance entre les éléments imaginaires* p_i *de la forme* $(p_1, p_2...)$ *et les couples d'éléments imaginaires non conjugués* $a_i\,b_i$ *de l'involution* $(a_1b_1, a_2b_2...)$. On mène par le point P une conique quelconque Σ; elle est rencontrée par les droites a_1 et b_1, a_2 et b_2, a_i et b_i... en des

couples de points A_iB_i, A_2B_2, A_iB_i... Les droites $q_1 \equiv A_1B_1$, $q_2 \equiv A_2B_2$, $q_i \equiv A_iB_i$... concourent en un même point Q. Le faisceau $(q_1q_2...)$ est projectif à l'involution $(a_1b_1,\ a_2b_2...)$, car il est perspectif au faisceau $(s_1s_2...)$ déduit du rayon $PQ \equiv s$. Par définition, le rayon q_i du faisceau $(q_1q_2...)$ correspond au couple a_ib_i de l'involution, et si p_i est l'élément de la forme $(p_1p_2...)$, correspondant à l'élément q_i du faisceau $(q_1q_2...)$, l'élément p_i et le couple a_ib_i sont homologues dans la projectivité entre la forme $(p_1p_2...)$ et l'involution $(a_1b_1,\ a_2b_2...)$.

Cette correspondance est indépendante de la conique Σ. Pour l'établir, on mène une conique Σ' par le point P; elle est rencontrée par les droites a_1 et b_1, a_2 et b_2, a_i et b_i... en des couples de points $A'_1B'_1$, $A'_2B'_2$, $A'_iB'_i$..., et les droites $q'_1 \equiv A'_1B'_1$, $q'_2 \equiv A'_2B'_2$, $q'_i \equiv A'_iB'_i$... passent par un même point Q'. On rapporte projectivement deux systèmes plans, de telle sorte qu'aux points A_1, B_1, A_2, B_2 du premier, correspondent respectivement les points A'_1, B'_1, A'_2, B'_2 du second. La conique Σ du premier plan correspond à la conique Σ' du second, car les rapports anharmoniques $(A_1B_1A_2B_2)$ et $(A'_1B'_1A'_2B'_2)$ sont égaux. La courbe Σ est le lieu des points du premier plan, tels que les droites qui les joignent à leurs homologues, passent par P ; ces homologues sont sur Σ'. Donc aux éléments A'_i, B'_i, $q_i \equiv A_iB_i$ du premier plan correspondent les éléments A'_i, B'_i, $q'_i \equiv A'_iB'_i$ du second, et les faisceaux $(q_1q_2q_i...)$ et $(q'_1q'_2q'_i...)$ homologues sont projectifs entre eux, et par suite projectifs à $(p_1p_2p'_i...)$. Les éléments q_i et q'_i correspondent tous deux à l'élément p_i.

3. *Involutions projectives*. Deux involutions sont dites projectives, si elles sont projectives à une même forme de première espèce.

Deux involutions projectives superposées $(a_1b_1,\ a_2b_2...)$ *et* $(a'_1b'_1,\ a'_2b'_2...)$ *ont, en général, deux couples d'éléments doubles réels ou imaginaires conjugués.* a_k est un élément double s'il fait partie du couple $a'_kb'_k$ homologue de a_kb_k. On mène par le point $P \equiv (a_1\, b_1)$ une conique Σ et l'on détermine (2) les faisceaux

$(q_1 q_2 \ldots)$ et $(q'_1 q'_2 \ldots)$. Ces faisceaux sont projectifs et engendrent une conique Σ', laquelle coupe Σ en quatre points R, S, U, V; les rayons PR, PS, PU, PV sont les rayons doubles cherchés.

Si le point R coïncide avec P, la tangente p à la conique Σ au point P, est un élément double des deux involutions; car les couples (p, PQ) et (p, PQ') sont alors correspondants.

Les faisceaux $(q_1 q_2 \ldots)$ et $(q'_1 q'_2 \ldots)$ sont perspectifs si le rayon $q_k \equiv QQ'$ du premier est identique à son homologue $q_{k'}$ dans le second. Les éléments a_k et b_k sont alors des éléments doubles. L'axe de perspectivité des deux faisceaux coupe d'ailleurs Σ en deux points R et S, tels que PR et PS sont deux autres éléments doubles.

4. Théorème. — *Si les sécantes communes à deux cubiques gauches* (C_1) *et* (C_2) *sont les rayons d'un système réglé* Σ, *les deux cubiques ont, en général, deux couples de points communs réels ou imaginaires conjugués* (*).

Une directrice réelle g de Σ coupe (C_1) en un point réel A, par lequel passe un rayon l de Σ. Les plans réels ou imaginaires $\alpha_1, \alpha_2 \ldots$ menés par g coupent (C_1) en des couples de points U_1V_1, $U_2V_2, \ldots$ projetés de l, suivant une involution $l(U_1V_1, U_2V_2 \ldots)$ projective au faisceau $(\alpha_1\alpha_2 \ldots)$. Car l'involution de plans $l(U_1V_1, U_2V_2 \ldots)$ détermine sur le cône (A) perspectif à (C_1), une involution de génératrices dont g est le rayon polaire. De même, les plans $\alpha_1\alpha_2 \ldots$ déterminent sur (C_2) les couples de points $U'_1V'_1$, $U'_2V'_2, \ldots$, et l'involution $l(U'_1V'_1, U'_2V'_2 \ldots)$ est projective au faisceau $(\alpha_1\alpha_2 \ldots)$. Ainsi les involutions $l(U_1V_1, U_2V_2 \ldots)$ et $l(U'_1V'_1, U'_2V'_2 \ldots)$ sont projectives. On remarquera que deux couples homologues projettent de l, les points de (C_1) et (C_2) situés sur un même rayon de Σ. Ces involutions superposées ont, en général, quatre éléments doubles. A chacun de ces éléments correspond un point commun aux deux cubiques (C_1) et (C_2).

(*) Reye, *loc. cit.*, t. II, p. 105. — Chasles, *Mémoire sur les cubiques gauches*, § V, (Journal de Liouville, t. II, 2e sér.)

§ 2. — Espaces projectifs.

5. Deux espaces sont projectifs quand l'un peut se déduire de l'autre par un nombre quelconque d'homologies. Par suite, deux espaces projectifs à un troisième sont projectifs entre eux; deux formes correspondantes de première ou de seconde espèce sont projectives.

6. THÉORÈME. — *Deux espaces composés chacun de cinq points* A, B, C, D, F *et* A_1, B_1, C_1, D_1, F_1, *dont quatre quelconques ne sont pas dans un même plan, sont projectifs*. Les points homologues A et A_1 sont réels; les deux couples correspondants BC, B_1C_1 sont composés tous deux de points réels ou tous deux de points imaginaires conjugués. La même hypothèse existe pour les couples DF, D_1F_1.

On peut remplacer la combinaison des deux opérations, projeter d'un point S un quadrangle situé dans un plan σ et couper la gerbe résultante par un plan σ', par une homologie de l'espace dont S est le centre et σ, σ' deux plans correspondants. Cela étant, soient G et G_1 les traces des droites réelles BC et B_1C_1 respectivement sur les plans réels ADF et $A_1D_1F_1$. On peut passer de la forme de seconde espèce ADFG à la forme $A_1D_1F_1G_1$ par trois homologies successives (*); par ces opérations, on déduira de l'espace ABCDFG l'espace $A_1B_2C_2D_1F_1G_1$; et les droites B_1C_1, B_2C_2 concourent en G_1. Si S est commun aux droites B_1B_2 et C_1C_2, les espaces $A_1B_2C_2D_1F_1G_1$ et $A_1B_1C_1D_1F_1G_1$ se correspondent dans une homologie ayant pour centre S et pour plan d'homologie $A_1D_1F_1$. Donc les espaces ABCDF et $A_1B_1C_1D_1F_1$ sont projectifs.

Les cinq couples de points correspondants AA_1, BB_1, CC_1, DD_1, FF_1 définissent une seule projectivité entre les espaces; car ces éléments suffisent pour établir celle des systèmes plans

(*) C. SERVAIS, *Sur les faisceaux de coniques*. (LE MATEMATICHE PURE ED APPLICATE, décembre 1901-janvier 1902.)

homologues (ABC) et ($A_1B_1C_1$), (ADF) et ($A_1D_1F_1$). La ponctuelle commune aux systèmes (ABC) et (ADF), correspond à la ponctuelle commune aux systèmes ($A_1B_1C_1$) et ($A_1D_1F_1$). Un plan μ du premier espace coupe ABC et ADF suivant deux droites m et n; le plan μ_1 du second déduit de μ par un système d'homologies, doit passer par les droites m_1 et n_1 correspondant à m et n dans les systèmes ($A_1B_1C_1$) et ($A_1D_1F_1$). Ce plan μ_1 est donc indépendant du système d'homologies.

On en conclut que deux espaces sont projectifs, s'ils sont rapportés l'un à l'autre point par point, plan par plan, de façon qu'à un système plan de l'un corresponde un système plan projectif de l'autre.

Corollaire. — Deux espaces réciproques à un troisième sont projectifs.

7. *Points doubles de deux espaces projectifs.* On exclut le cas des espaces involutifs, les points doubles sont connus par la correspondance même de ces espaces. On désigne par l et $l_1 \equiv m$, m et $m_1 \equiv n$, n et n_1 trois couples de droites homologues réelles. Les faisceaux homologues (l) et (l_1), (m) et (m_1), (n) et (n_1) engendrent trois surfaces réglées H_l, H_m, H_n, passant par chacun des points doubles des espaces projectifs (E) et (E_1); H_l et H_m ayant une génératrice commune m, se coupent suivant une cubique gauche (C); H_m et H_n déterminent de même une cubique gauche (C′). Tout point commun aux deux courbes (C) et (C′) est un élément double de (E) et (E_1) et réciproquement. Par suite (4) : *Deux espaces projectifs ont, en général, deux couples de points doubles réels ou imaginaires conjugués.*

8. *Examen des diverses hypothèses contenues implicitement dans la démonstration :*

1. *Les droites* l *et* l_1 *ne se coupent pas.* Si toute droite réelle l rencontre son homologue l_1, deux systèmes plans correspondants quelconques sont perspectifs, et les espaces (E) et (E_1) sont homologiques.

II. *Les surfaces* H_l *et* H_m *sont distinctes*. Si ces surfaces sont identiques, chaque directrice g réelle ou imaginaire du système réglé (l, l_1, m_1) est une droite double des espaces (E), (E_1); car les plans lg et l_1g, mg et m_1g sont correspondants. Il en résulte qu'à tout rayon s du système réglé (l, l_1, m), considéré comme appartenant à l'espace (E), correspond dans l'espace (E_1) un rayon s_1 du même système réglé. Les deux systèmes réglés (l, m, s...) et (l_1, m_1, s_1...), homologues et projectifs, ont deux rayons doubles u et v, réels ou imaginaires conjugués de seconde espèce. Par chaque point de u (ou de v) passe une directrice g du système réglé (l, l_1, m_1); ce point est donc à l'intersection de deux droites doubles u, g des espaces (E) et (E_1); il est un élément double des mêmes espaces. D'ailleurs tout point double de (E) et (E_1) appartient à l'une des droites u, v, car il est situé sur H_l et le rayon t du système (l, m, s...), issu de ce point, doit couper son homologue t_1 du système (l_1, m_1, s_1...), et par suite se confondre avec lui. Ce rayon t est donc u ou v. De même tout plan mené par u (ou par v) est un plan double des espaces (E) et (E_1) et réciproquement.

Cela étant, soient PP_1, QQ_1 deux couples de points homologues réels quelconques; les droites PP_1, QQ_1 coupent u, v respectivement en M, N; M', N'. Les droites PQ, P_1Q_1, u, v sont des rayons d'un système réglé, dont les directrices joignent les points correspondants des ponctuelles homologues PQ, P_1Q_1 des espaces (E) et (E_1). Ainsi :

$$(P\,P_1\,M\,N) \barwedge (Q\,Q_1\,M'\,N').$$

Donc, toute droite joignant deux points homologues réels Q, Q_1 s'appuient en M', N' sur les droites u, v, et le groupe ($Q\,Q_1\,M'\,N'$) est projectif à un groupe donné ($P\,P_1\,M\,N$). Les espaces (E) et (E_1) sont projectifs gauches.

Remarque. — Les droites u, v peuvent coïncider, c'est un cas limite; les espaces (E), (E_1) ont alors une ponctuelle commune et un faisceau de plans communs.

III. *La cubique gauche* (C) *est une courbe proprement dite.* Elle peut se décomposer en une droite réelle g et une conique Σ; ou en une droite réelle d et deux droites réelles ou imaginaires conjuguées r et s. Dans le premier cas, la droite g coupe l, l_1, m, m_1, elle se correspond à elle-même et rencontre donc n_1. Les surfaces H_m et H_n, passant par les droites m_1, g, ont une conique Σ' commune. Les deux points d'intersection des coniques Σ, Σ', situées sur H_m, sont des éléments doubles de (E) et (E_1). La droite g ne peut être le support d'une ponctuelle commune, sinon l et l_1 devraient se couper sur g. Ainsi g contient seulement deux points doubles et *les espaces* (E) *et* (E_1) *ont deux couples de points doubles réels ou imaginaires conjugués.*

Dans le second cas, chacune des droites r et s coupe l, l_1, m, m_1 et est une droite double de (E) et (E_1). On désigne par la double notation (S_1, T) un point réel et par S et T ses homologues. Les faisceaux correspondants (S T), (S_1 T_1) engendrent un cône ou un système de deux plans, coupé par chacune des droites r, s en deux points, qui sont des éléments doubles de (E) et (E_1).

Cas particulier. — *La génératrice* d, *commune à* H_l *et* H_m, *passe par un des points doubles situés sur l'une des droites* r, s. Elle est sur H_l (ou H_m) une génératrice de même système que l (ou m). Son homologue d_1 dans l'espace (E_1) est une génératrice de H_m de même système que l_1. Les génératrices de même système d et d_1 de la surface H_m, devant se couper au point double, situé par hypothèse sur d, sont identiques. Ainsi d est alors une droite double des espaces (E) et (E_1). Cette droite d est le support d'une ponctuelle commune à ces espaces; car si A est un point réel ou imaginaire de d, les plans lA et l_1 A, homologues dans les faisceaux (l) et (l_1), sont homologues dans les espaces (E) et (E_1), et le point A_1 qui correspond à A, est sur la droite d et sur le plan l_1 A. Les points A et A_1 sont donc coïncidents.

Dans ce cas particulier, *les espaces* (E) *et* (E_1) *ont donc une ponctuelle commune* d *et deux points doubles réels ou imaginaires*

conjugués appartenant respectivement aux droites r *et* s, *mais non situés, en général, sur la droite* d.

La droite d *ne peut être l'axe d'un faisceau de plans doubles des espaces* (E) *et* (E_1); sinon un plan μ, passant par d, couperait l et l_1 en deux points M et M_1 correspondants dans ces espaces. La droite MM_1, passant par un point double situé sur d, serait une droite double de (E) et (E_1) et une directrice du système réglé (l, l_1, d) de la surface H_l; elle appartiendrait donc à la surface H_m, homologue de H_l, et les surfaces H_l et H_m seraient identiques; ce cas a été examiné plus haut.

Les génératrices r et s peuvent se confondre; r peut être le support de deux ponctuelles ayant un point double unique. Si d passe par ce point, les espaces (E) et (E_1) ont une ponctuelle commune, sans autre point double en dehors des points de cette ponctuelle, comme dans le cas limite précédent (remarque II); mais dans le cas qui nous occupe, le support de la ponctuelle commune n'est pas l'axe d'un faisceau de plans doubles.

Remarque. — On a supposé que les trois points S, (S_1, T), T_1 n'étaient pas en ligne droite. Si, quel que soit S, ces points sont en ligne droite, les surfaces H_l et H_m sont identiques.

9. Résumé. — *Deux espaces projectifs peuvent :*

1° *Être homologiques,* le centre d'homologie étant situé ou non dans le plan d'homologie;

2° *Être projectifs gauches,* c'est-à-dire avoir en commun les points de deux droites réelles non situées dans un même plan, ou de deux droites imaginaires conjuguées de seconde espèce; quand les droites sont réelles, elles peuvent coïncider;

3° *Avoir une ponctuelle commune et deux points doubles réels ou imaginaires conjugués.* Chacun de ces points peut appartenir à la ponctuelle;

4° *Avoir deux couples de points doubles réels ou imaginaires conjugués.* Ces points peuvent présenter toutes les coïncidences possibles.

CHAPITRE II.

§ 1. — Faisceau de quadriques (*).

10. Soient Σ_1 et Σ_2 deux surfaces du second degré ; elles sont définies par un espace polaire réel et peuvent être réelles ou imaginaires ; (E) et (E_1) sont deux espaces réciproques par rapport à Σ_1 ; (E) et (E_2) sont deux espaces réciproques par rapport à Σ_2. Les espaces (E_1) et (E_2) sont rapportés projectivement de la manière suivante : deux points homologues sont les pôles d'un même plan de (E) par rapport à Σ_1 et Σ_2 ; deux plans homologues sont les plans polaires d'un même point de (E) par rapport à Σ_1 et Σ_2 ; deux droites homologues sont les réciproques d'une même droite de (E) par rapport à Σ_1 et Σ_2. Un point double de (E_1) et (E_2) a même plan polaire par rapport à Σ_1 et Σ_2, et ce plan est un plan double des mêmes espaces.

11. Premier cas. — *Les espaces* (E_1) *et* (E_2) *sont perspectifs.* Soient S et σ le centre et le plan d'homologie, la correspondance entre les espaces (E_1) et (E_2) est déterminée par un couple de points homologues réels P_1, P_2. Si l'on substitue à P_2 successivement les points réels P_3, P_4, ... P_k de la droite P_1P_2, on pourra construire à l'aide des couples P_1P_3, P_1P_4, ... P_1P_k les espaces (E_3), (E_4), ... (E_k) perspectifs à (E_1). Un point Q_1 de (E_1) et ses homologues Q_2, Q_3, ... Q_k dans les espaces (E_2), (E_3)...(E_k) sont sur une droite passant par S. Si Q_1 est réel, les ponctuelles (P_1P_2 ... P_k) et (Q_1Q_2 ... Q_k) sont perspectives. De même, un plan π_1 et ses correspondants $\pi_2\pi_3$ ... π_k passent par une même droite du plan σ. Une droite l_1 et ses homologues

(*) R. Sturm, *Synthetische Untersuchungen über Flächen dritter Ordnung*, S. 254.

$l_2, l_3, \dots l_k$ sont dans un plan passant par S et concourent en un point du plan σ.

12. *Un espace* (E_k) *projectif à* (E_1) *est réciproque à* (E), car (E) et (E_1) sont réciproques; *cette réciprocité est involutive.* Soient π et P_k, ω et O_k deux couples d'éléments homologues réels des espaces (E) et (E_k); O_k est supposé sur le plan π; l'involution sera établie si on démontre que le plan ω passe par P_k, car soient O_k, R_k, S_k trois points de l'espace (E_k) situés dans le plan π mais non en ligne droite, les plans ω, ρ, σ qui leur correspondent dans (E) passeront alors par P_k, qui devient ainsi le point L de l'espace (E), correspondant au plan $\lambda_k \equiv O_kR_kS_k$ de l'espace (E_k).

Les plans π et ω se coupent suivant une droite par laquelle passent deux plans μ et ν conjugués par rapport à Σ_1 et Σ_2. Ces plans sont réels ou imaginaires conjugués. Les points M_1, M_2, ... M_k, homologues du plan μ de l'espace (E) dans les espaces (E_1), (E_2), ... (E_k), sont situés sur ν, et les points N_1, N_2 ... N_k, homologues de ν, sont situés sur μ. On a

$$(\pi\omega\mu\nu) \barwedge (P_kO_kM_kN_k).$$

Mais les couples P_kO_k, M_kN_k définissent une involution, donc :

$$(P_kO_kM_kN_k) \barwedge (O_kP_kN_kM_k);$$

par suite

$$(\pi\omega\mu\nu) \barwedge (O_kP_kN_kM_k),$$

ainsi ω passe par P_k et l'involution des espaces réciproques (E), (E_k) est établie.

Remarque. — Cette démonstration suppose les plans μ et ν distincts. S'ils sont coïncidents, μ est un plan tangent commun à Σ_1 et Σ_2; on évite cette position spéciale de la droite $\pi\omega$, par le choix de O_k dans le plan π.

13. Les systèmes réciproques involutifs (E) et (E_k) définissent une quadrique réelle ou imaginaire Σ_k. On obtient ainsi un groupe de surfaces $\Sigma_1\Sigma_2 \dots \Sigma_k$. Les éléments homologues $P_1P_2 \dots P_k$ (ou $\pi_1\pi_2 \dots \pi_k$) sont les pôles (ou les plans polaires) d'un même plan π (ou point P) par rapport aux quadriques $\Sigma_1\Sigma_2 \dots \Sigma_k$ (*).

Un plan α, tangent à Σ_1 et Σ_2, est tangent à chacune des surfaces et passe par le centre d'homologie S. En effet, si les pôles A_1 et A_2 de α par rapport à Σ_1 et Σ_2 coïncident, α est un plan double de (E_1) et (E_2) et passe par S ; il est tangent à Σ_k, car $A_1 \equiv A_k$. Les points A_1 et A_2 ne peuvent être distincts, sinon le plan α contenant la droite A_1A_2 passe par S, et est un plan double de (E_1) et (E_2) ; ce qui est contraire à l'hypothèse faite sur A_1 et A_2.

14. *Le centre d'homologie* S *n'est pas situé sur le plan* σ. Soit (σ) la courbe de contact de Σ_1 avec le cône circonscrit (S) à cette quadrique ; tout point U_1 de (σ) est un élément double de (E_1) et (E_k), donc $U_1 \equiv U_k$ et le plan tangent en U_1 à Σ_1 est tangent à Σ_k au même point.

Les quadriques $\Sigma_1\Sigma_2 \dots \Sigma_k$ sont donc tangentes le long de la courbe (σ).

15. Cas limite. — *Le centre* S *est sur le plan d'homologie* σ. La quadrique Σ_1 tangente au plan σ en S, est coupée par ce plan suivant deux génératrices réelles ou imaginaires conjuguées. *Les quadriques $\Sigma_1\Sigma_2 \dots \Sigma_k$ sont de raccordement le long de ces génératrices.*

16. Remarque. — Dans le cas où les quadriques Σ_1, Σ_2,

(*) Les plans polaires des points doubles du système plan double σ des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k), relativement à l'une quelconque des quadriques, forment la gerbe double de ces espaces. Le centre de cette gerbe est nécessairement le centre d'homologie S. Donc : *Le plan d'homologie σ est le plan polaire du centre d'homologie* S, *relativement à chacune des quadriques $\Sigma_1\Sigma_2 \dots \Sigma_k$.*

... Σ_k sont tangentes le long de la conique (σ), un plan π réel ou imaginaire et la droite sur laquelle sont les pôles $P_1P_2 \dots P_k$ du plan π, déterminent dans le plan (σ), une droite et son pôle par rapport à la courbe (σ).

17. Deuxième cas. — *Les espaces* (E_1) *et* (E_2) *sont projectifs gauches*. On désigne par u et v les deux droites réelles ou imaginaires conjuguées de seconde espèce dont tous les points sont des éléments doubles des deux espaces. La projectivité des espaces (E_1) et (E_2) est déterminée par un couple de points correspondants réels P_1, P_2 ; la droite P_1P_2 coupe u et v. Si l'on substitue à P_2 successivement les points réels P_3, P_4, ... P_k de la ponctuelle située sur P_1P_2, on pourra construire à l'aide des couples P_1P_3, P_1P_4, ... P_1P_k les espaces (E_3), (E_4) ... (E_k) projectifs à (E_1). Les correspondants Q_2, Q_3 ... Q_k d'un point Q_1 sont sur la droite issue de ce point et s'appuyant sur u et v. Si les points P_1 et Q_1 sont réels, les droites u, v, P_1Q_1, P_2Q_2, ... P_kQ_k appartiennent à un système réglé et les ponctuelles ($P_1P_2 \dots P_k$) et ($Q_1Q_2 \dots Q_k$) sont projectives. De même, un plan π_1 et ses homologues π_2, π_3 ... π_k passent par une même droite coupant u et v. Une droite l_1 réelle et ses homologues $l_2l_3 \dots l_k$ sont les rayons d'un système réglé ou d'un faisceau.

18. Tout point de u a même plan polaire par rapport à Σ_1 et Σ_2. Ce plan commun aux espaces (E_1) et (E_2) passe par v ou par u. Dans le premier cas, les droites u et v sont conjuguées par rapport à Σ_1 et Σ_2; dans le second, ces surfaces sont de raccordement le long de u et v, et sont identiques. *Par suite,* u *et* v *sont deux droites conjuguées par rapport à* Σ_1 *et* Σ_2.

19. Les systèmes réciproques (E) et (E_k) sont involutifs (12) et définissent une quadrique (Σ_k). *Les droites* u *et* v *sont conjuguées par rapport à chacune des surfaces* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k.

Tout plan double réel ou imaginaire des espaces projectifs (E_1) *et* (E_2), *est un plan double des espaces projectifs* (E_2) *et* (E_k). En effet, tout point R_1 de ce plan n'est pas un élément double de

(E_1) et (E_2), sinon ces derniers seraient homologiques ou identiques. Les points homologues R_1, R_2 sont donc, en général, distincts et la droite R_1R_2, qui contient R_k, est tout entière dans le plan considéré. Ce dernier est donc un plan double de (E_1) et (E_k).

Tout plan α réel ou imaginaire tangent à Σ_1 et Σ_2 est tangent à chacune des surfaces Σ_k.

Car si les pôles A_1 et A_2 de α par rapport à Σ_1 et Σ_2 coïncident, α est un plan double des espaces (E_1) et (E_2) et par suite de (E_1) et (E_k); donc A_1 se confond avec A_k et α est tangent à Σ_k. Si A_1 et A_2 sont distincts, la droite A_1A_2 qui contient A_k est située dans le plan α.

20. Un point réel M est le sommet de deux cônes circonscrits respectivement à Σ_1 et Σ_2. Ces cônes ont au moins un plan tangent commun α. Si les points de contact A_1, A_2 coïncident, α passe par u ou v; on modifie alors la position du point M. La droite a joignant les points de contact $A_1\, A_2, \ldots, A_k$ du plan α avec $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots\ \Sigma_k$ s'appuie sur u et v (17); elle est commune aux espaces (E_1), $(E_2), \ldots$ (E_k) et est conjuguée à une même droite a' relativement à $\Sigma_1\Sigma_2 \ldots \Sigma_k$. Cette droite a' élément double de (E_1), $(E_2), \ldots$ (E_k) coupe u et v; elle est dans le plan α et est identique à a. Ainsi la droite a est une génératrice commune à $\Sigma_1\Sigma_2 \ldots \Sigma_k$. Par les points ua, va, passent respectivement les génératrices b et c de Σ_1; la droite d qui joint les points vb et uc est aussi une génératrice de Σ_1. Une quelconque des droites b, c, d, par exemple b, est commune aux espaces (E_1), $(E_2) \ldots$ (E_k) et a même conjuguée b' relativement à chacune des surfaces $\Sigma_1\Sigma_2 \ldots \Sigma_k$; mais b et b' coïncident pour Σ_1; donc b, c, d sont des génératrices communes à ces quadriques.

Tout plan passant par l'une des droites a, b, c, d *est tangent à chacune des surfaces Σ et réciproquement.*

21. Cas limite. — *Les droites* u *et* v *coïncident.* Soient P_1P_2, Q_1Q_2, R_1R_2 trois couples de points réels correspondants des espaces (E_1) et (E_2). Les trois points $P_1Q_1R_1$ ne sont pas en ligne

droite et les côtés du triangle $P_1Q_1R_1$ ne rencontrent pas u. Les faisceaux homologues (P_1Q_1) et (P_2Q_2), (P_1R_1) et (P_2R_2) engendrent deux surfaces réglées (H) et (K) qui sont de raccordement le long de u; car un plan réel μ mené par u est commun à (E_1) et (E_2) et détermine sur P_1Q_1 et P_2Q_2, P_1R_1 et P_2R_2 les points correspondants S_1 et S_2, T_1 et T_2; la droite S_1S_2 est une génératrice de (H); T_1T_2 est une génératrice de (K). Les systèmes plans homologues situés dans μ se correspondent dans une homologie dont le centre M est situé sur l'axe. Ainsi les droites S_1S_2, T_1T_2 passent par M et ce point est le point de contact de μ avec (H) et (K).

On prend arbitrairement sur P_1P_2 un point réel P_k non situé sur u, on mène par ce point les génératrices P_kQ_k et P_kR_k de (H) et (K); elles coupent respectivement Q_1Q_2 et R_1R_2 aux points Q_k et R_k. Les trois points $P_kQ_kR_k$ ne sont pas en ligne droite, sinon $P_kQ_kR_k$ est une génératrice commune à (H) et (K). Ces surfaces de raccordement le long de u seraient alors identiques. Les triangles $P_1Q_1R_1$ et $P_kQ_kR_k$ se correspondent dans deux espaces projectifs (E_1) et (E_k) ayant pour éléments doubles deux points réels A et B situés sur u extérieurement au plan $P_1Q_1R_1$. *La droite* u *est l'axe d'un faisceau de plans communs à* (E_1) *et* (E_k), car les droites P_1P_k, Q_1Q_k, R_1R_k coupent u. Le plan double μ coupe P_kQ_k, P_kR_k aux points S_k et T_k homologues de S_1 et T_1. Si L est le point (u, P_1P_2), les ponctuelles $(P_1P_2P_kL)$ et $(S_1S_2S_kM)$ sont projectives; car les rayons P_1S_1, P_2S_2, P_kS_k, u, sont des génératrices de même système de (H). De même les ponctuelles $(P_1P_2P_kL)$ et $(T_1T_2T_kM)$ sont projectives. Par suite, les droites S_1T_1, S_2T_2, S_kT_k sont concourantes. Leur point d'intersection N situé sur u est un élément double de (E_1) et (E_k), car son homologue dans l'espace (E_k) appartient aux droites u et S_kT_k. L'existence de trois points doubles distincts A, B, N, situés sur u, montre que *cette droite est le support d'une ponctuelle commune aux deux espaces* (E_1) *et* (E_k).

Si l'on fait varier P_k sur P_1P_2, on obtient la série d'espaces projectifs (E_1) (E_2) ... (E_k). Soient V_1 un point réel de (E_1), V_2, V_3, ... V_k ses homologues; on peut supposer V_1 dans le plan μ. Ce plan coupe les espaces (E_1) et (E_k) suivant deux systèmes

plans homologiques, u est l'axe d'homologie; M est le centre, car S_1S_k et T_1T_k passent par M. Le point V_1 et ses homologues sont donc sur la droite MV_1. D'ailleurs les droites V_1S_1, V_2S_2, ... V_kS_k concourent sur u, donc les ponctuelles $(S_1S_2 \dots S_k)$ et $(V_1V_2 \dots V_k)$ sont perspectives. Ainsi un point réel V_1 et ses homologues $V_2V_3 \dots V_k$ sont sur une droite qui coupe u; les ponctuelles $(V_1V_2 \dots V_k)$ et $(P_1P_2 \dots P_k)$ sont projectives; la droite u joint deux points homologues.

Un point imaginaire $(F_1G_1H_1L_1)$ et ses homologues $(F_2G_2H_2L_2)$ ... $(F_kG_kH_kL_k)$ sont aussi sur une droite qui rencontre u. Cette droite est la directrice du système réglé $(F_1G_1,\ F_2G_2 \dots F_kG_k)$ menée par le point $(F_1G_1H_1L_1)$.

22. L'intersection l de deux plans homologues π_1 et π_2 de (E_1) et (E_2), coupe u. Elle est commune aux deux plans lu et π_1 de (E_1), dont les homologues dans (E_2) sont lu et π_2; l est donc une droite double de (E_1) et (E_2). L'homologue V_2 d'un point V_1 de l est donc sur l, et il en est de même du point V_k (21). Par suite, l est un élément double de (E_1) (E_2) ... (E_k) et le plan π_1 réel ou imaginaire et ses homologues π_2, π_3, ... π_k passent par la droite l.

23. Une droite réelle l_1 et ses homologues l_2, l_3, $l_4 \dots$, l_k font partie d'un même système réglé ou sont les rayons d'un faisceau. Car les ponctuelles $(P_1P_2 \dots P_k)$ et $(Q_1Q_2 \dots Q_k)$ relatives à deux points P_1 et Q_1 de l_1 sont projectives ou perspectives. Dans le cas de la perspectivité, l_1 coupe u, car u joint deux points homologues des ponctuelles; l_1u est alors le centre du faisceau $(l_1l_2 \dots l_k)$.

24. Un espace (E_k) projectif à (E_1) est réciproque à (E). Cette réciprocité est involutive (12) et elle définit une quadrique Σ_k. Tout plan tangent à Σ_1 et Σ_2 est tangent à chacune des surfaces Σ_k (19). Ainsi *les quadriques* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k *sont de raccordement le long de* u; car u est le support d'une ponctuelle commune à (E_1), (E_2), ... (E_k) et l'axe d'un faisceau commun aux mêmes espaces (21).

Le faisceau (u) détermine sur une génératrice réelle l de Σ_1 et sur une génératrice réelle m de Σ_2 (de même système que u) deux ponctuelles (L) et (M) projectives. Les droites LM sont les rayons d'un système réglé et deux de ces rayons f, g réels ou imaginaires conjugués, coupent la droite u; f et g sont deux génératrices communes à Σ_1 et Σ_2 et par suite communes à toutes les surfaces Σ_k. Soit σ un plan tangent commun à $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$; si σ est un plan double de (E_1) (E_2) ... (E_k), il passe par u; dans l'hypothèse contraire, les points de contact $S_1, S_2, \ldots S_k$ sont sur une droite de σ, coupant la droite u. Cette droite est une des génératrices f et g. Ainsi : *Tout plan passant par l'une des droites* u, f, g *est tangent à chacune des surfaces* Σ_k *et réciproquement.*

Remarque. — Les droites f et g ne peuvent être coïncidentes, sinon les quadriques Σ_1 et Σ_2 sont de raccordement le long de f et les espaces (E_1) et (E_2) sont homologiques.

25. Troisième cas. — *Les espaces* (E_1) *et* (E_2) *ont une ponctuelle commune* u *et deux points doubles* B *et* C *réels ou imaginaires conjugués.* A la ponctuelle double u des espaces (E_1) et (E_2) correspond un faisceau de plans doubles dont l'axe v ne peut être identique à u (8, cas particulier).

La droite double v contient, d'ailleurs, deux points doubles réels, imaginaires conjugués, ou coïncidents : ce sont les points B et C. Toute droite joignant deux points homologues P_1, P_2 réels ou imaginaires, coupe la droite v, car le plan double vP_1 passe par P_2. Si les points P_1 et P_2 sont réels, les systèmes plans homologues uP_1 et uP_2, ayant une ponctuelle commune u, sont perspectifs. Le centre de perspectivité est le point N intersection des droites P_1P_2 et v, car toute droite analogue à P_1P_2 coupe v. En substituant à P_2 les différents points réels $P_3 \ldots P_k$ de la droite P_1P_2, on construit des systèmes plans $uP_3, \ldots, uP_k$ perspectifs à uP_1 et uP_2, le centre de perspectivité étant le point N.

Le plan double réel vP_1 est le support de deux systèmes plans

(π_1), (π_2) homologues et projectifs. On peut en déduire la série de systèmes plans (π_1), (π_2), (π_3)..., (π_k) projectifs deux à deux, le point P_1 ayant pour homologues les points P_2, P_3..., P_k. Un point quelconque Q_1 réel ou imaginaire et ses homologues Q_2, Q_3..., Q_k sont en ligne droite. Si Q_1 est réel, les ponctuelles $(P_1, P_2 ..., P_k)$ et $(Q_1, Q_2 ..., Q_k)$ sont projectives, et toute droite double des systèmes (π_1), (π_2), (π_3)..., (π_k) passe par deux points correspondants.

Les deux systèmes plans uP_1 et (π_1) ont une ponctuelle commune $(P_1 Q_1 R_1...)$ à laquelle correspond, dans les systèmes (π_2)..., (π_k), les ponctuelles $(P_2 Q_2 R_2...)$, ...$(P_k Q_k R_k...)$. Les ponctuelles $(P_1Q_1R_1...)$ et $(P_kQ_kR_k...)$ sont aussi homologues dans les systèmes plans projectifs uP_1 et uP_k. En effet, les ponctuelles $(P_1Q_1R_1...)$ et $(P_2Q_2R_2...)$ homologues dans les espaces (E_1) et (E_2) sont correspondantes dans les systèmes plans perspectifs uP_1 et uP_2, et les droites supports des ponctuelles $(P_1P_2...P_k)$ $(Q_1Q_2...Q_k)$ $(R_1R_2...R_k)$ passent par N. Mais on a :

$$(P_1P_2P_kN) \barwedge (Q_1Q_2Q_kN) \text{ ou } u\,(P_1P_2P_kN) \barwedge u\,(Q_1Q_2Q_kN);$$

donc le plan uP_k passe par Q_k et les ponctuelles $(P_1Q_1R_1...)$ et $(P_kQ_kR_k...)$ sont homologues dans les systèmes plans perspectifs uP_1 et uP_k. C'est la condition nécessaire et suffisante pour que les systèmes plans projectifs uP_1 et uP_k, (π_1) et (π_k), définissent la projectivité de deux espaces (E_1) et (E_k). On a ainsi la série d'espaces projectifs (E_1) (E_2)...(E_k). Ils ont en commun, par construction, la ponctuelle u, le faisceau de plans v et les points B et C.

26. Soient S_1 un point réel ou imaginaire de l'espace (E_1), $S_2S_3...S_k$ ses homologues; Q_1 un point de l'intersection des plans uS_1 et vP_1; le point Q_1 et ses homologues Q_2, Q_3,... Q_k sont en ligne droite. Les droites homologues Q_1S_1 et Q_kS_k des espaces (E_1) et (E_k) se coupent nécessairement sur u; les droites Q_1Q_k et S_1S_k rencontrent v au point où cette droite perce le plan $Q_1S_1Q_kS_k$; par conséquent les points S_1, S_2,... S_k sont en

ligne droite. Si les points S_1 et Q_1 sont réels, la ponctuelle $(S_1S_2...S_k)$ est perspective à $(Q_1Q_2...Q_k)$ et par suite projective à $(P_1P_2...P_k)$.

La droite v *et chacun des plans* uB, uC *contiennent deux points homologues des ponctuelles projectives* $(P_1P_2...P_k)$ *et* $(S_1S_2...S_k)$.

En effet, la droite v, élément double des systèmes plans vP_1 et vP_2, passe par deux points correspondants des ponctuelles $(P_1P_2...P_k)$ et $(Q_1Q_2...Q_k)$, et par l'élément uni des ponctuelles perspectives $(Q_1Q_2...Q_k)$ et $(S_1S_2...S_k)$.

La trace du plan uB sur vP_1 est un élément double des systèmes plans vP_1 et vP_2; donc elle joint deux points homologues des ponctuelles $(P_1P_2...P_k)$ et $(Q_1Q_2...Q_k)$. Ce plan uB passe d'ailleurs par deux points correspondants des ponctuelles $(Q_1Q_2...Q_k)$ et $(S_1S_2...S_k)$.

27. Une droite réelle l_1 et ses homologues $l_2l_3...l_k$ joignent les points correspondants des ponctuelles projectives $(P_1P_2...P_k)$ et $(Q_1Q_2...Q_k)$ relatives à deux points réels quelconques P_1 et Q_1 de l_1. En général, les droites $l_1, l_2, ... l_k$ sont des rayons d'un système réglé. La droite $v \equiv BC$ est un rayon de ce système (26). Un point réel ou imaginaire de l_1 et ses homologues sont sur une directrice du système réglé $(l_1l_2...l_k)$.

Si les ponctuelles $(P_1P_2...P_k)$ et $(Q_1Q_2...Q_k)$ sont dans un même plan sans être perspectives, les droites $l_1l_2...l_k$ enveloppent une conique. Cette conique est aussi l'enveloppe des droites P_1P_2, Q_1Q_2,... joignant les points homologues des droites l_1 et l_2. Le point de contact C_1 de l_1 avec cette conique a son homologue C_2 à l'intersection des droites l_1, l_2; par suite l_1 est le support de la ponctuelle $(C_1C_2...C_k)$.

Enfin si les ponctuelles $(P_1P_2...P_k)$ et $(Q_1Q_2...Q_k)$ sont perspectives, les droites $l_1, l_2, ... l_k$ forment un faisceau. Le centre S_1 du faisceau est un point double de (E_1), (E_2) ... (E_k).

28. Un plan π_1, et ses homologues $\pi_2, \pi_3, ... \pi_k$ contiennent le point double $\pi_1 u$ et projettent de ce point le système réglé $(l_1l_2...l_k)$, l_1 étant une droite réelle de π_1. Si π_1 est réel, les

plans π_1, π_2,...π_k enveloppent, en général, un cône du second ordre. Si les droites l_1, l_2,...l_k forment un faisceau, les plans π_1, π_2,...π_k passent par une droite double de (E_1), (E_2),... (E_k).

29. Les espaces (E) et (E_k) sont réciproques involutifs (12) et définissent une quadrique Σ_k. *Tout plan tangent à* Σ_1 *et* Σ_2 *est tangent à chacune des surfaces* Σ_k (19).

Les droites u *et* v *sont conjuguées par rapport à chacune des surfaces* Σ_1, Σ_2,...Σ_k (25).

30. Théorème. — *Un plan* π *réel ou imaginaire et la droite* P_1P_k *lieu des pôles de ce plan par rapport aux quadriques* Σ_1, Σ_2,... Σ_k *déterminent, sur la droite* v, *deux points* P *et* P_k *conjugués dans une involution fixe* (I).

Un faisceau de plans π détermine sur la droite v une ponctuelle (P) projective aux ponctuelles (P_1) et (P_k) des pôles de ces plans par rapport aux quadriques Σ_1 et Σ_k. La droite P_1P_k engendre un système réglé dont la droite v est une directrice; donc les ponctuelles (P_1) et (P_k) sont projectives et il en est de même des ponctuelles (P) et (P_k). La détermination du point P_k correspondant à P est indépendante du choix de l'axe du faisceau utilisé. En effet, deux plans π et σ passant par le point P ont leurs pôles P_1 et S_1 dans le plan polaire de P, relativement à Σ_1. Ce plan passe par u, par suite (25) les supports des ponctuelles (P_1, P_2,... P_k) et (S_1, S_2,... S_k) coupent v au même point P_k. Cela étant démontré, un plan T mené par la droite P_1P_k a ses pôles T_1, T_2,...T_k dans le plan π; par suite le point T_k correspondant au point $T \equiv P_k$ est le point P. Ainsi les ponctuelles (P) et (P_k) sont involutives.

Corollaire. — *Un plan tangent à chacune des surfaces* (Σ_1), (Σ_2), ... (Σ_k) *passe par l'un des points doubles de l'involution* (I).

Remarque. — Le théorème précédent et sa démonstration sont applicables aux cas où les espaces (E_1), (E_2),... (E_k) sont projectifs gauches (17), les droites u, v étant réelles, distinctes

ou coïncidentes. Il peut alors servir à déterminer les faisceaux de plans tangents communs à $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$.

31. Cas général. — *Les droites* u *et* v *ne sont pas dans un même plan.* Elles sont respectivement le support d'une involution de points conjugués et l'axe d'une involution de plans conjugués, communes aux quadriques $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \ldots \Sigma_k$. Par suite, $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \ldots \Sigma_k$ *ont un double contact réel ou idéal sur la droite* u.

La droite v est le support de deux involutions de points conjugués l'une par rapport à Σ_1, l'autre par rapport à Σ_2; elles sont distinctes, sinon tout point de v aurait même plan polaire par rapport à Σ_1 et Σ_2 et serait un élément double de (E_1) et (E_2). Ces deux involutions ont un couple commun; chaque point du couple est un élément double de (E_1) et (E_2), par suite, ce couple est B, C. Ainsi : *Les points* B *et* C *sont conjugués par rapport à chacune des surfaces* $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$.

Un plan π mené par C a ses pôles $P_1, P_2, \ldots P_k$ dans le plan uB et le point P_k est identique à B. Ainsi : *Les points* B *et* C *sont conjugués dans l'involution* (I) (30).

Un plan tangent commun à chacune des surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$ passe par l'un des points doubles de l'involution I (29). Si cette involution est hyperbolique, *les points doubles sont les sommets de deux cônes circonscrits* aux quadriques $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$.

32. Cas limites I. — *Les points* B *et* C *coïncident et les droites* u, v *ne sont pas dans un même plan.* Le plan uB a même pôle par rapport à Σ_1 et Σ_2; ce point est situé sur v et est un élément double des espaces (E_1) et (E_2); il est donc identique à B. Ainsi le plan uB est tangent aux quadriques $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$ au point B. Toute droite issue de B dans le plan uB est une droite double des espaces $(E_1), (E_2), \ldots (E_k)$ et a même conjuguée relativement aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$. Ainsi, *ces quadriques ont au point* B *une involution de tangentes conjuguées commune;* par suite elles ont en ce point deux génératrices communes f, g. *Le point* B *est un point double de l'involution* (I) (29), car

un plan π mené par f coupe v au point B et les pôles P_1, P_2, ... P_k de ce plan sont sur f; donc P_k est identique à B. Le second point double de cette involution est nécessairement réel et *il est le sommet d'un cône circonscrit à* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. *Ceux des plans tangents communs à ces surfaces qui passent par* B *contiennent l'une des génératrices* f, g.

22. II. — *Les droites* u *et* v *sont dans un même plan.* Le point uv est un des points doubles situés sur v, par exemple B, l'autre C est nécessairement réel; on le supposera d'abord distinct de B. *Les quadriques* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k *sont tangentes en* B *au plan* uv *et les droites* u, v *sont deux tangentes conjuguées communes.* Le plan polaire de C passe par u, est un plan double des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) et est le support de systèmes plans homologues de ces espaces. Ces systèmes plans se correspondent dans des homologies dont le centre et l'axe sont le point B et la droite u. Par suite, *le plan polaire de* C *coupe les quadriques* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k *suivant un faisceau tangentiel de coniques, ayant un contact du troisième ordre.* Le plan uv est le support de systèmes plans homologues des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k); ils se correspondent dans des homologies ayant pour centre et pour axe le point C et la droite u. Toute droite du plan uv contenant des points tels que P_1, P_2, ... P_k, passe donc par C. Ces points sont les pôles d'un plan π mené par B, donc : *Les points* B *et* C *sont conjugués dans l'involution* (I). Si cette involution est hyperbolique, *les points doubles sont les sommets de deux cônes circonscrits à* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. Ils ont une génératrice commune v le long de laquelle ils sont tangents, ce qui différencie ce cas limite du cas général.

24. III. — *Les points* B *et* C *coïncident et les droites* u, v *sont dans un même plan.* Les systèmes plans homologues des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) situés dans le plan uv se correspondent dans des homologies ayant pour centre et pour axe le point B et la droite u. Toute droite issue de B dans le plan uv est donc une droite double des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) et a

même conjuguée relativement aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$. Ainsi *ces quadriques ont au point* B *une involution de tangentes conjuguées commune*, par suite elles ont en ce point deux génératrices communes f et g. Toute droite $P_1 P_2 \ldots P_k$ du plan π passe par B. Ces points $P_1, P_2, \ldots P_k$ sont les pôles d'un plan π mené par B; donc : *Le point* B *est un point double de l'involution* (I). Le second point double est nécessairement réel, et *il est le sommet d'un cône circonscrit à* $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$. *Ceux des plans tangents communs à ces surfaces qui passent par* B, *contiennent l'une des génératrices* f, g.

Une génératrice du cône circonscrit passe par B : c'est la droite v. Cette particularité différencie ce cas du cas limite (32).

35. Quatrième cas. — *Les espaces* (E_1) *et* (E_2) *ont deux couples de points doubles réels ou imaginaires conjugués*, A et B, C et D.

I. *Les droites réelles* AB, CD *sont distinctes, et non situées dans un même plan; chaque couple* AB, CD *peut avoir ses deux éléments confondus*. Deux points homologues réels P_1, P_2 fixent la projectivité des espaces (E_1) et (E_2), les éléments A, B, C, D étant donnés. Pour l'établir on mène par P_1 et P_2 les droites p_1, p_2 s'appuyant sur AB et CD; la première p_1 aux points M_1 et N_1, la seconde p_2 aux points M_2 et N_2. Les points M_1 et M_2, N_1 et N_2 sont nécessairement correspondants et la projectivité des systèmes plans homologues ABP_1 et ABP_2, CDP_1 et CDP_2 est déterminée.

Cela étant, on substitue à P_2 successivement les points réels $P_3, P_4, \ldots P_k$ de la ponctuelle située sur P_1P_2 et on construit à l'aide des couples P_1P_3, $P_1P_4, \ldots P_1P_k$ les espaces (E_3) $(E_4) \ldots (E_k)$ projectifs à (E_1).

Les homologues $M_3M_4 \ldots M_k$ du point M_1 dans ces nouveaux espaces sont sur la droite AB, et les ponctuelles $(P_1P_2 \ldots P_k)$ $(M_1M_2 \ldots M_k)$ sont projectives; car les droites P_1M_1, $P_2M_2, \ldots P_kM_k$ sont des rayons d'un système réglé ayant pour directrices AB, CD, P_1P_2. Le plan CDA coupe P_1P_2 en un point A′, la droite AA′ est un rayon du système réglé et les points A et A′

sont correspondants dans les ponctuelles $(P_1P_2 \dots P_k)$, $(M_1M_2 \dots M_k)$. Soient R_1 un point réel de AB, $R_2R_3 \dots R_k$ ses homologues ; on a

$$(ABM_1R_1) \barwedge (ABM_kR_k);$$

donc les couples AB, M_1R_k, M_kR_1 sont en involution, par suite

$$(ABM_1M_k) \barwedge (BAR_kR_1).$$

De l'involution (AB, R_1R_k) on déduit

$$(BAR_kR_1) \barwedge (ABR_1R_k);$$

donc

$$(ABM_1M_k) \barwedge (ABR_1R_k)$$

et les ponctuelles $(ABM_1M_2 \dots M_k)$ et $(ABR_1R_2 \dots R_k)$ sont projectives.

Ainsi : *Les ponctuelles* $(P_1P_2 \dots P_k)$ *et* $(R_1R_2 \dots R_k)$ *sont projectives et le plan double* CDA *passe par deux points correspondants* A *et* A'.

26. On projette de P_1 un point réel S_1 du plan ABP_1, le rayon obtenu coupe AB au point R_1; on désigne par S_2, $S_3 \dots S_k$ les homologues de S_1. Les ponctuelles projectives $(P_1P_2 \dots P_k)$ et $(R_1R_2 \dots R_k)$ engendrent le système réglé $\Sigma \equiv (P_1R_1, P_2R_2, \dots P_kR_k)$. Deux directrices de ce système Σ, P_1P_k, R_1R_k, joignent les points homologues P_1 et P_k, R_1 et R_k des droites correspondantes P_1R_1 et P_kR_k des espaces (E_1) et (E_k). Une troisième directrice située dans le plan double CDA (lequel contient le rayon AA' de Σ) jouit de la même propriété. La droite S_1S_k est donc une directrice de Σ et cette droite déterminée par le point S_1 contient tous les points $S_1, S_2, S_3, \dots S_k$. Les ponctuelles $(P_1P_2 \dots P_k)$ et $(S_1S_2 \dots S_k)$ sont projectives et une face du tétraèdre ABCD passe par deux points correspondants; car cette face détermine sur P_1R_1 et P_kR_k deux points homologues ; elle contient donc une directrice de Σ et par suite un rayon de ce système réglé.

De même T_1 étant un point réel du plan CDP_1, les homologues T_2, T_3, ... T_k sont sur une droite issue de T_1; les ponctuelles (P_1, P_2, ... P_k) et (T_1, T_2, ... T_k) sont projectives et une face du tétraèdre ABCD contient deux points homologues.

Un point réel quelconque V_1 de l'espace (E_1) jouit de la même propriété que les points S_1 et T_1 (35). On mène par ce point une droite réelle coupant les plans ABP_1 et CDP_1 en deux points S_1 et T_1 et l'on recommence sur les points S_1, T_1, V_1 la démonstration faite sur les points P_1, R_1, S_1 (35).

Un point imaginaire ($F_1G_1H_1L_1$) et ses homologues ($F_2G_2H_2L_2$ ... ($F_kG_kH_kL_k$) sont aussi en ligne droite. Cette droite est la directrice du système réglé (F_1G_1, F_2G_2, ... F_kG_k) menée par le point ($F_1G_1H_1L_1$).

37. II. — *Trois ou quatre des éléments doubles* A, B, C, D, *sont confondus en* A. Les droites AB et CD sont alors dans un même plan ou sont coïncidentes, et les considérations précédentes ne sont plus applicables. Le plan polaire α du point réel A par rapport à Σ_1 et Σ_2 est un plan double réel des espaces (E_1) et (E_2). Ce plan est utile pour établir l'existence des espaces (E_3) ... (E_k) projectifs à (E_1). Soient $P_1Q_1R_1S_1$ et $P_2Q_2R_2S_2$ deux tétraèdres homologues réels des espaces (E_1) et (E_2), A_1 et A'_1 les points d'intersection du plan α avec les droites P_1P_2, Q_1Q_2. On prend arbitrairement sur P_1P_2 un point réel P_k et l'on détermine sur Q_1Q_2 le point Q_k correspondant à P_k dans les ponctuelles projectives ($A_1P_1P_2$ ...) et ($A'_1Q_1Q_2$ ...). Soient R_k et S_k les points analogues sur R_1R_2 et S_1S_2. Les deux tétraèdres $P_1Q_1R_1S_1$ et $P_kQ_kR_kS_k$ se correspondent dans deux espaces projectifs (E_1) et (E_k) ayant pour plan double réel α; l'espace (E_k) peut être construit. En faisant varier P_k on obtient la série d'espaces projectifs (E_1), (E_2), ... (E_k). Les ponctuelles (P_1P_2 ... P_k) (Q_1Q_2 ... Q_k) (R_1R_2 ... R_k) (S_1S_2 ... S_k) sont projectives et le plan α détermine sur leurs supports des points correspondants.

On démontre, comme aux numéros 35, 36, que tout point U_1, réel ou imaginaire et ses homologues U_2, U_3, ... U_k sont en ligne droite. Si U_1 est réel, les ponctuelles (P_1P_2 ... P_k) et (U_1U_2 ... U_k)

sont projectives et un plan double des espaces (E_1), (E_2) passe par deux points correspondants.

38. Remarque. — Si les quatre points P_k, Q_k, R_k, S_k sont dans un même plan β, ce plan est un élément double des espaces (E_1) et (E_2). En effet, les droites joignant les points homologues des droites P_1Q_1 et P_2Q_2 des espaces (E_1) et (E_2) sont les rayons d'un système réglé ayant pour directrices P_1Q_1, P_2Q_2, A_1A_1'. Le plan β contient une directrice P_kQ_k de ce système et par suite un rayon. Ainsi β rencontre les droites P_1Q_1 et P_2Q_2, P_1R_1 et P_2R_2, P_1S_1 et P_2S_2 en des couples de points correspondants des espaces (E_1) et (E_2). Ce plan β est donc un élément double de ces espaces. La trace P_h de la droite P_1P_2 sur un plan double réel β des espaces (E_1) et (E_2) sera considérée comme une position limite du point P_k.

Si P_k *tend indéfiniment vers* P_h, *la projectivité des espaces* (E_1) *et* (E_k) *varie et l'homologue* V_k *d'un point réel ou imaginaire* V *a pour limite la trace* V_h *de la droite* V_1V_2 *sur le plan* β.

Si V_1 est réel, ce lemme résulte immédiatement de ce que, dans la projectivité des ponctuelles $(P_1P_2 \ldots P_k)$ et $(V_1V_2 \ldots V_k)$, P_h et V_h sont correspondants. Si V_1 est imaginaire et donné par le groupe représentatif $(M_1N_1R_1Q_1)$ son homologue $V_k \equiv (M_kN_k R_kQ_k)$ a pour limite le point $V_h \equiv (M_hN_hR_hQ_h)$ situé dans le plan β.

39. Une droite réelle l_1 et ses homologues l_2, l_3, ... l_k sont les rayons d'un système réglé ou les tangentes à une conique, ou les rayons d'un faisceau (27).

40. Un plan réel π_1 et ses homologues $\pi_2, \pi_3, \ldots \pi_k$ joignent les points correspondants des ponctuelles projectives $(P_1P_2 \ldots P_k)$ $(Q_1Q_2 \ldots Q_k)$ $(S_1S_2 \ldots S_k)$ relatives à trois points reels quelconques P_1, Q_1, S_1 du plan π_1, non situés en ligne droite. En général, les plans $\pi_1, \pi_2, \ldots \pi_k$ sont osculateurs à une cubique gauche. Un point réel V_1 de π_1 et ses homologues V_2, V_3, ... V_k sont situés sur un axe de la cubique. Cette propriété subsiste si V_1

est imaginaire; car si ce point est situé sur la droite P_1Q_1, la droite V_1V_2 est un rayon du système réglé $(P_1P_2, Q_1Q_2, \ldots)$ inscrit dans la développable osculatrice à la cubique; par V_1V_2 passent donc deux plans osculateurs à cette courbe.

Si les ponctuelles $(P_1P_2 \ldots P_k)$ et $(Q_1Q_2 \ldots Q_k)$ sont perspectives, les plans $\pi_1, \pi_2, \ldots \pi_k$ enveloppent un cône du second ordre. Le sommet du cône, centre de perspectivité des ponctuelles, est un élément double de (E_1) et (E_2).

Enfin, si deux des ponctuelles sont perspectives à la troisième, les plans $\pi_1, \pi_2, \ldots \pi_k$ forment un faisceau dont l'axe est une droite double de (E_1) et (E_2).

42. Les espaces (E) et (E_k) sont réciproques involutifs (12) et définissent une quadrique Σ_k. Tout plan tangent à Σ_1 et Σ_2 est tangent à chacune des quadriques Σ_k (19).

43. *Deux points doubles* A *et* B *réels ou imaginaires sont conjugués par rapport aux quadriques* $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$.

On désigne par α et β les plans polaires de A et B; si les droites $\alpha\beta$ et AB sont identiques, le théorème est démontré. Dans l'hypothèse contraire, les plans α et β déterminent sur la droite AB les points doubles A' et B' des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k). On doit avoir :

$$A' \equiv B,\ B' \equiv A \quad \text{ou} \quad A \equiv A',\ B \equiv B',$$

sinon les espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) auraient plus de deux points doubles en ligne droite. Si $A \equiv A'$, $B \equiv B'$, les surfaces sont tangentes aux points A et B. Si ces points sont réels ou imaginaires conjugués, la droite AB est le support d'une ponctuelle commune aux espaces (E_1), (E_2), ... (E_k). Si A est imaginaire sans être le conjugué de B, son conjugué A' appartient aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$ et ces quadriques sont tangentes en ce point, alors la droite AA' est le support d'une ponctuelle commune aux espaces (E_1), (E_2), ... (E_k). Ces espaces n'ayant

que des points doubles isolés, l'hypothèse $A' \equiv B$, $A \equiv B'$ est seule possible et le théorème est démontré.

Corollaire. — *Le tétraèdre* ABCD *est conjugué à chacune des surfaces* $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$.

42. ***Un plan* π *réel ou imaginaire et la droite* P_1P_k *lieu des pôles de ce plan par rapport aux quadriques* $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$ *déterminent sur un plan double réel des espaces* $(E_1), (E_2), \ldots (E_k)$ *une droite* p *et son pôle* P_k *par rapport à une conique fixe* (α).**

Soient A le pôle du plan α, M un point réel extérieur à tout plan double des espaces (E_1), (E_2), ...(E_k) $(pqr\ldots)$ un faisceau de droites du plan α. $M(pqr\ldots)$ est projectif à la ponctuelle des pôles P_1, Q_1, R_1... des plans Mp, Mq, Mr,... par rapport à Σ_1. Les droites P_1P_k, Q_1Q_k, R_1R_k... sont des directrices du système réglé formé par les conjuguées de l'axe du faisceau $M(pqr\ldots)$ par rapport aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$, ou enveloppent une conique (39). Ce système réglé, ou la conique, est tangent au plan α et les traces P_k, Q_k, R_k... des droites P_1P_k, Q_1Q_k, R_1R_k... sur ce plan sont en ligne droite. La ponctuelle $(P_kQ_kR_k\ldots)$ est projective à la ponctuelle $(P_1Q_1R_1\ldots)$ et par suite projective au faisceau $(pqr\ldots)$. Ainsi, si l'on fait correspondre à chaque droite p du plan α, la trace P_k de la droite P_1P_k lieu des pôles du plan Mp, les systèmes plans décrits par p et P_k sont réciproques.

La détermination du point P_k correspondant à la droite p est indépendante du choix du point M. Il suffit de le montrer pour une droite réelle p. Les pôles $P'_1, P'_2, \ldots P'_k$ du plan Np, par rapport aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \ldots \Sigma_k$, sont respectivement sur les droites AP_1, AP_2, ... AP_k; les ponctuelles $(P_1P_2\ldots P_k)$ et $(P'_1P'_2\ldots P'_k)$ sont donc perspectives et A est le centre de perspectivité. Si le point A est extérieur à α, les traces P_k et P'_k des droites P_1P_k et $P'_1P'_k$ sur ce plan sont identiques; sinon la la droite $P_kP'_k$ du plan α, joignant deux points homologues des ponctuelles $(P_1P_2\ldots P_k)$ et $(P'_1P'_2\ldots P'_k)$, devrait passer par le point A extérieur à α.

Il reste à examiner le cas où les éléments A et α sont inci-

dents. On suppose P_k et P'_k distincts. La droite MN perce le plan α au point T. Dans les systèmes plans réciproques (p) et (P_k) ou (p) et $(P_{k'})$ déduits les premiers à l'aide du point M, les seconds à l'aide du point N, au faisceau de rayons (T) correspond une même ponctuelle (t_k); car le faisceau (T) est projeté de M et N suivant le même faisceau de plans. Soient S et P''_k les points d'intersection des droites P_1P_k et $P'_1P'_k$, $P_kP'_k$ et t_k.

La droite SP''_k coupe $P_1P'_1$ en un point P''_1 qui est le pôle par rapport à Σ_1 d'un plan passant par p. Ce plan coupe MN en un point E. Si P''_2 est le pôle du même plan par rapport à Σ_2, les ponctuelles $(P_1P'_1P''_1A)$ et $(P_2P'_2P''_2A)$ sont projectives au faisceau des plans polaires p(MNET) et par suite sont projectives. La droite $P''_1P''_2$ passe donc par P''_k et ce point est le correspondant de p si on utilise le point E au lieu de M. Mais la droite p ne passe pas par T; il est donc impossible que son correspondant P''_k soit situé sur t_k. Ainsi P_k et P'_k doivent coïncider.

Cela étant, un plan réel τ mené par la droite P_1P_k a ses pôles $T_1T_2 \ldots T_k$ dans le plan pM; par suite, le point T_k correspondant à la trace t du plan τ sur le plan α, est situé sur p. On en conclut que les systèmes réciproques (p) et (P_k) sont involutifs et définissent une conique réelle ou imaginaire (α).

Corollaire. — *Tout plan tangent à chacune des quadriques $\Sigma_1\Sigma_2 \ldots \Sigma_k$ passe par une tangente à la conique* (α) (*).

Remarque. — Le théorème précédent a été établi dans un cas particulier (16). Le théorème (30) montre que si le plan α fait partie d'un faisceau de plans doubles des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) non homologiques, la conique (α) se réduit à deux points distincts.

Lorsque ces espaces sont homologiques, le plan double α contenant le centre d'homologie S, les droites P_1P_k passent toutes par S; il n'y a plus à proprement parler de correspon-

---

(*) Poncelet, *Propriétés projectives des figures*, p. 386.

dance réciproque entre les droites p et le point fixe $P_k \equiv S$; pour la généralité du langage, on convient de dire que le point S est le pôle de p relatif à la conique (α) formée par le point S.

Dans le troisième cas (25), lorsqu'un plan double réel α passe par la droite u et ne fait pas partie du faisceau (v), le théorème ci-dessus est applicable à ce plan double. Il y a cependant lieu de faire remarquer que le point M utilisé pour établir la correspondance réciproque entre les systèmes plans décrits par p et P_k, est nécessairement dans un plan double $Mv \equiv \sigma$. Mais la démonstration faite subsiste si l'axe du faisceau M ($p, q, r, \ldots$) n'est jamais choisi dans le plan σ. On exclut seulement de la polarité (p, P_k) relative à la conique (α), la droite $s \equiv (\alpha\sigma)$, car elle ne fera partie d'aucun faisceau M ($p, q, r, \ldots$). Mais la conique (α) étant indépendante du choix du point M, on substitue à ce dernier un point N tel que le plan $Ns \equiv \sigma'$ ne soit plus un plan double des espaces (E_1) (E_2) ... (E_k). La ponctuelle $S'_1 S'_2 \ldots S'_k$ des pôles de σ' par rapport à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k détermine dans le plan α le pôle S'_k de la droite s relativement à la conique (α). *Ce point est le pôle* S *du plan double* $Mv \equiv \sigma$, *par rapport aux quadriques* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. En effet, la droite double s des espaces (E_1) (E_2) ... (E_k) a même conjuguée s' relativement à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. Cette conjuguée passe par S et est le support de la ponctuelle $S'_1 S'_2 \ldots S'_k$, donc $S \equiv S'_k$. Ce point S est sur u, car σ contient v ; il en résulte que *le pôle de la droite* u *par rapport à la conique* (α) *est la trace de* v *sur le plan* α.

44. I. — *Le pôle* A *du plan réel* α *n'est pas situé dans ce plan.* Soient p et q deux droites réelles du plan α, π et x deux plans menés respectivement par p et q, ($P_1 P_2 \ldots P_k$), ($Q_1 Q_2 \ldots Q_k$) les ponctuelles des pôles de ces plans par rapport aux surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. Les points P_k et Q_k de ces ponctuelles, situés dans le plan α, sont les pôles respectifs des droites p et q par rapport à la conique (α) (43). Si l'on projette du point A sur le plan α les ponctuelles ($P_1 P_2 \ldots P_k$) et ($Q_1 Q_2 \ldots Q_k$), on obtient les ponctuelles des pôles ($P'_1 P'_2 \ldots P'_k$), ($Q'_1 Q'_2 \ldots Q'_k$) de p et q par rapport aux coniques d'intersection

(C_1), (C_2),... (C_k) du plan α avec les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. Les ponctuelles $(P'_1P'_2...P'_kP_k)$ et $(Q'_1Q'_2...Q'_kQ_k)$ sont d'ailleurs projectives, donc *les coniques* (C_1), (C_2) ... (C_k) *et* (α) *font partie d'un même faisceau tangentiel.* Il existe au moins un point réel B ayant même polaire b par rapport à ces coniques. Ce point B a même plan polaire $\beta \equiv Ab$ par rapport aux quadriques Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. On supposera les éléments B et β non incidents, le cas contraire est traité au numéro suivant. Le plan β est le support d'une conique (β) analogue à (α); elle fait partie du faisceau tangentiel des coniques d'intersection du plan β avec les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k.

Deux ombilics de ce faisceau sont situés sur la droite $b \equiv \alpha\beta$, polaire de A par rapport à ces courbes. *Ces ombilics* O *et* O' *appartiennent à la conique* (α); car si s est une tangente à la conique (β) menée du point O, BOs est un plan tangent à toutes les quadriques Σ et par suite BO est une tangente à la conique (α); le point O situé sur la polaire b du point B par rapport à (α), est le point de contact.

Ainsi :

La développable est déterminée par deux coniques (α) ***et*** (β) ***situées dans deux plans différents et n'ayant aucun élément commun.***

45. II. — *Le point* A *est dans son plan polaire* α. Ce plan α est le support de deux systèmes plans projectifs homologues dans les espaces (E_1) et (E_2); ces systèmes plans ont trois points doubles A, C, D. On suppose d'abord ces trois points distincts, C et D sont réels ou imaginaires conjugués. La droite double CD a même conjuguée a par rapport aux quadriques Σ_1, Σ_2, .. Σ_k; cette droite a passe par A. Les plans polaires des points C et D par rapport à ces surfaces, sont aD et aC (42). Les droites AC et AD sont deux tangentes conjuguées par rapport à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k.

Le triangle ACD est conjugué à la conique (α). Car les pôles P_1, P_2, ... P_k d'un plan π mené par C, sont dans le plan aD et le point P_k est sur AD. Si les points C et D sont réels, il existe deux coniques (γ) et (δ) analogues à (α), l'une (γ) dans le plan

$\gamma \equiv aD$ est tangente en A à la droite AD (44); l'autre (δ) dans le plan $\delta \equiv aC$ est tangente en A à la droite AC. Ainsi : *La développable est déterminée par les deux coniques* (α) *et* (γ) *situées dans des plans différents et n'ayant aucun élément commun; la conique* (γ) *est tangente à l'intersection des deux plans.* Ou bien *elle est déterminée par les coniques* (γ) *et* (δ) *situées dans des plans différents et ayant un point commun* A.

46. Si les points A et C sont confondus dans le plan α, le point D est nécessairement réel. Les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k sont tangentes en A au plan α et elles ont deux tangentes conjuguées communes AD et $a \equiv \alpha\delta$. Le point D est le pôle de a par rapport à la conique (α); car un plan π mené par D a ses pôles P_1, P_2, ... P_k dans le plan δ et le point P_k est sur a. Soit x la polaire de A par rapport à la conique (α); un plan π mené par cette droite x, a ses pôles P_1, P_2, ... P_k sur une droite passant par A. Cette droite AP_1P_2 est un élément double des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) et sa conjuguée x jouit de la même propriété. La polaire x du point A est donc AD. Ainsi la conique (α) est tangente au point A à la droite AD.

La conique (δ) fait partie du faisceau tangentiel formé par les coniques d'intersection du plan δ avec les surfaces Σ_1, Σ_2, . . Σ_k. Ces courbes ont un contact du second ordre au point A, car ce point est le seul ayant même polaire par rapport aux coniques du faisceau. La conique (δ) est donc tangente à la droite a au point A. Ainsi : *La développable est déterminée par les coniques* (α) *et* (δ) *situées dans deux plans différents et ayant un point commun* A; *l'une d'elles* (δ) *est tangente en ce point à l'intersection des deux plans.*

47. On suppose les points C et D coïncidents. Le plan aC (44) est tangent à toutes les quadriques Σ_1, Σ_2, ... Σ_k au point C et la droite AC est une génératrice commune à ces surfaces.

La conique (α) *est tangente au point* C *à la droite* AC *et le point* A *est le pôle de* CD *par rapport à cette courbe.* On mène les plans π et σ respectivement par le point C et la droite CD; le point P_k est sur AC et le point S_k est identique à A.

Dans le plan double aC existe une conique (α') analogue à (α), tangente à la droite AC au point A, C est le pôle de a par rapport à cette courbe *La génératrice* AC *est l'axe d'un faisceau de plans tangents communs à* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k. *Tout autre plan tangent commun détermine sur les plans* α *et* aC *des tangentes aux coniques* (α) *et* (α'), *et est osculateur à une cubique gauche.*

Si les points A, C, D sont confondus, le plan α contient une seule droite double a passant par A. Cette droite est identique à sa conjuguée par rapport à $\Sigma_1, \Sigma_2, ... \Sigma_k$; par suite, *les surfaces* Σ *sont tangentes au point* A *et ont en ce point une génératrice commune. Celle-ci est l'axe d'un faisceau de plans tangents communs. Tout autre plan tangent à* Σ_1, Σ_2, ... Σ_k, *est osculateur à une cubique gauche.*

La conique (α) *est tangente en* A *à la droite* a. La démonstration est identique à celle du n° 46.

48. *Faisceau tangentiel de quadriques. Tout plan (point ou droite) double réel ou imaginaire de deux espaces* (E_i), (E_k) *est un plan (point ou droite) double de deux quelconques des espaces* (E_1), (E_2), ... (E_k).

Soit $\pi_i \equiv \pi_k$ un plan double des espaces (E_i), (E_k); si tout point R_i de ce plan est un élément double de (E_i) et (E_k), ces derniers sont homologiques ou identiques. L'identité est exclue par la construction même de ces espaces. Dans le cas de l'homologie, toute droite joignant deux points homologues P_i, P_k passe par le centre d'homologie, cette droite étant le support de la ponctuelle $P_1, P_2, ... P_k$ les espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) sont homologiques et le plan d'homologie appartient à deux quelconques de ces espaces. Ce cas étant examiné, deux points correspondants quelconques R_i et R_k du plan double $\pi_i \equiv \pi_k$ sont, en général, distincts, la droite R_iR_k support de la ponctuelle $R_1R_2 ... R_k$ est tout entière dans le plan considéré. Ce dernier est donc un plan double de deux quelconques des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k).

Soit $P_i \equiv P_k$ un point double des espaces (E_i) et (E_k), ce point a même plan polaire relativement à Σ_i et Σ_k. Ce plan

$\pi_l \equiv \pi_k$ est un plan double des espaces (E_l) et (E_k), et par suite de deux quelconques d'entre eux; ainsi il a même pôle $P_1 \equiv P_2 \equiv \dots P_l \equiv P_k$ relativement aux surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_l, \Sigma_k$; donc $P_l \equiv P_k$ est un point double de deux quelconques des espaces $(E_1), (E_2), \dots (E_k)$.

Soit $m_l \equiv m_k$ une droite double des espaces $(E_l), (E_k)$. Si tout point R_l de cette droite est un élément double de (E_l) et (E_k), il est aussi un point double de deux quelconques des espaces $(E_1), (E_2), \dots E_l$, et la droite m_l est une droite double de ces espaces. Ce cas étant examiné, deux points correspondants quelconques R_l et R_m de la droite double $m_l \equiv m_k$ sont, en général, distincts, et la droite R_lR_k, support de la ponctuelle $R_1R_2 \dots R_k$, est identique à m_l. Cette dernière est donc une droite double de deux quelconques des espaces $(E_1), (E_2), \dots (E_k)$.

Corrollaire. — *Tout plan* σ (*point* P *ou droite* a) *réel ou imaginaire ayant même pôle* S (*plan polaire* π, *ou droite conjuguée* a') *relativement à deux surfaces* Σ_l *et* Σ_k, *est le plan polaire* (*le pôle ou la droite conjuguée*) *de ce point* S (*plan* π *ou droite* a') *par rapport à l'une quelconque des surfaces* $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_k$.

Tout plan tangent à deux surfaces Σ_l *et* Σ_k *est tangent à chacune des surfaces* $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_k$ (19).

L'ensemble des surfaces $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_k$ (13, 19, 29, 41) constitue un *faisceau tangentiel de quadriques*. Ce faisceau est déterminé par deux quelconques des surfaces qui le composent.

42. *Surfaces dégénérées d'un faisceau tangentiel*. On a vu qu'un plan π et la droite P_1P_2 lieu des pôles de π relativement à $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_k$ déterminent dans un plan double réel α, une droite p et son pôle P_h par rapport à une conique (α). Dans la projectivité des espaces $(E_1), (E_2), \dots (E_k)$, on n'a pu considérer comme éléments correspondants, les points P_1 et P_h (38). Le point P_h n'est donc le pôle du plan π relativement à aucune surface du groupe $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots \Sigma_k$. Ce point étant le pôle du plan π relativement à la conique (α), cette exclusion cesse, si

l'on adjoint au groupe Σ_1, Σ_2, ... Σ_k la conique (α) en la considérant comme une surface dégénérée du faisceau tangentiel. Elle jouit d'ailleurs de la propriété que tout plan tangent à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k, est tangent à la conique (α).

50. I. — Les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k sont circonscrites le long d'une conique (σ). Les surfaces dégénérées sont la conique (σ) et le pôle de contact S.

II. — Les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k sont de raccordement le long de deux génératrices se coupant en S. Ce point est une surface dégénérée.

III. — Les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k ont quatre génératrices communes *a*, *b*, *c*, *d* (20), mais les droites conjuguées *u* et *v* sont réelles. Les génératrices de même système *a* et *d* déterminent sur *u* et *v* respectivement les couples de points AA', BB'. Chaque couple est une surface dégénérée. (Remarque 30.)

Si les surfaces Σ_1, Σ_2, . . Σ_k sont de raccordement le long de *u* et ont deux génératrices communes *f* et *g* (24), le couple de points $F \equiv uf$ et $G \equiv ug$ est une surface dégénérée du faisceau.

IV. — Les surfaces Σ_1, Σ_2, ... Σ_k ont un double contact réel ou idéal sur la droite *u* (31, 32). Les points doubles de l'involution (I) sur la droite *v* (30), forment une surface dégénérée. Si les points doubles B et C des espaces (E_1), (E_2), .. (E_k) sont réels, circonstance certaine, si l'involution (I) est elliptique, puisque B et C sont conjugués dans cette involution, il y a dans chaque plan double *u*B, *u*C une conique (α) (Remarque 43), qui est une surface dégénérée.

Pour les cas limites (33, 34) les points doubles de l'involution (I) sur la droite *v* forment une surface dégénérée. Dans le premier cas, il y a en outre dans le plan polaire du point C, relativement à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k, une conique (α) (Remarque 43), qui est une surface dégénérée.

V. — Dans le cas général (34) il y a au plus quatre surfaces dégénérées ; ce maximum a lieu quand le tétraèdre conjugué à Σ_1, Σ_2, ... Σ_k est réel.

51. Théorème I. — *Les pôles d'un plan réel ou imaginaire par rapport aux quadriques d'un faisceau tangentiel, sont situés sur une droite. Les ponctuelles des pôles de deux plans réels sont projectives; un plan réel ou imaginaire ayant même pôle relativement aux quadriques du faisceau, passe par deux points correspondants* (11, 17, 21, 26, 36, 37, 49).

Corollaires. I. — *Deux plans conjugués par rapport à deux quadriques d'un faisceau tangentiel, sont conjugués par rapport à toutes les surfaces du faisceau.*

Car si les pôles P_1, P_2 d'un plan π par rapport à Σ_1 et Σ_2 sont dans le plan π', ce plan contient la droite $P_1P_2 \ldots P_kP_h$.

II. — *Il existe une seule surface d'un faisceau tangentiel, tangente à un plan donné réel π, non tangent à toutes les surfaces du faisceau.* Car la ponctuelle des pôles (P_1, P_2, ... P_k) du plan π a un seul élément P_k dans le plan π. Cet élément est le pôle de π par rapport à la surface cherchée (50). Si cette surface n'est pas dégénérée, les points P_1 et P_k définissent la projectivité des espaces (E_1) et (E_k) et les espaces (E) et (E_k) sont réciproques par rapport à la surface cherchée.

52. Théorème II. — *Les plans polaires d'un point réel par rapport aux quadriques d'un faisceau tangentiel, sont osculateurs à une cubique gauche, ou enveloppent un cône de seconde classe, ou forment un faisceau* (11, 17, 22, 28, 40).

Ces deux derniers cas se présentent selon que le point P est situé sur un plan ou sur une droite ayant même pôle ou même conjuguée relativement à Σ_1, Σ_2, ...Σ_k. La ponctuelle des pôles d'un plan réel ou imaginaire passant par P est sur un axe de la cubique, ou sur une tangente au cône, ou est perspective au faisceau.

53. Théorème III. — *Les conjuguées d'une droite réelle par rapport aux quadriques d'un faisceau tangentiel, sont les rayons d'un système réglé, ou des tangentes à une conique ou les rayons d'un faisceau* (11, 17, 23, 27, 39).

Ces deux derniers cas se présentent selon que la droite l est le support de la ponctuelle des pôles d'un plan, ou est située dans un plan ayant même pôle relativement aux quadriques du faisceau.

54. Théorème IV. — *Les couples de plans tangents menés par une droite réelle* l *aux quadriques d'un faisceau tangentiel, sont en involution.*

Car les couples de plans tangents menés par l aux surfaces Σ_1 et Σ_2, définissent une involution dont les plans doubles sont conjugués par rapport à Σ_1 et Σ_2, et par suite conjugués par rapport à toutes les surfaces du faisceau (Coroll. I, 51).

55. Réciproquement : *Deux plans μ et μ' réels ou imaginaires conjugués, homologues dans l'involution précédente, sont tangents à une même quadrique du faisceau.*

En effet, soient π et π' deux plans réels séparés harmoniquement par μ et μ' ; il existe une quadrique du faisceau telle que les plans π et π' soient conjugués par rapport à cette surface. Car la ponctuelle $(P_1P_2 \ldots P_k)$ des pôles de π a un élément P_t situé sur π'. Les plans tangents menés par la droite $\mu\mu'$ à cette surface font partie de l'involution et divisent harmoniquement π, π' ; ces plans sont donc μ et μ'.

56. *Déterminer la développable circonscrite à une quadrique Σ_1 et dont les plans tangents sont tangents à une conique imaginaire* (α).

Le plan α de la conique (α) coupe Σ_1 suivant une conique (C) ; les courbes (α) et (C) ont un triangle conjugué réel commun BCD. Le pôle A du plan α par rapport à la surface Σ_1 coïncide avec B si la conique (C) est dégénérée, mais on peut dans ce cas construire la droite AB qui est la conjuguée de CD relativement à Σ_1. Soient π un plan réel P_1 et P_k ses pôles par rapport à Σ_1 et à (α), P_2 un point réel de la droite P_1P_k. Le couple P_1P_2 détermine la projectivité de deux espaces (E_1) et (E_2) dont les éléments doubles sont ABCD. Si (E) et (E_1) sont réciproques

par rapport à Σ_1, les espaces (E) et (E_2) sont réciproques par rapport à une quadrique Σ_2 (12) (*). Les surfaces Σ_1 et Σ_2 déterminent la développable cherchée et on trouve aisément les surfaces dégénérées du faisceau.

Remarque. — Le pôle M du plan ABP_1, par rapport à la surface Σ, est la trace de la droite CD sur le plan π. Si les coniques (α) et (C) ont un double contact, l'intersection des plans α et ABP_1, polaire du point M par rapport à la conique (C), est identique à la polaire BP_k de ce point M relative à la conique (α). La droite P_1P_k coupe donc AB, qui devient ainsi l'axe d'un faisceau de plans doubles des espaces (E_1) et (E_2). C'est le cas (25), les droites u et v n'étant pas dans un même plan.

§ 2. — Complexe de Reye (*).

57. Étant donnés deux espaces projectifs (E_1) et (E_2) dans la situation la plus générale (7), les droites joignant les points homologues réels ou imaginaires appartiennent à un complexe tétraédral. Toute droite commune à deux plans homologues réels ou imaginaires, toute droite réelle ou imaginaire rencontrant celle qui lui correspond, sont des rayons du complexe.

On construit les espaces projectifs (E_1), (E_2), ... (E_k) dont deux quelconques engendrent le complexe (34, 37). Si P_1, P_2, ... P_k sont des points homologues réels de ces espaces, la ponctuelle ($P_1P_2...P_k$) est projective à toute ponctuelle analogue ($Q_1Q_2...Q_k$). Tout plan double réel ou imaginaire des espaces (E_1), (E_2), ... (E_k) passe par deux points correspondants de ces ponctuelles (36, 37).

(*) Dans la démonstration (12), on remplace la quadrique Σ_1 par la conique (α) et la quadrique Σ_k par Σ_2.

(*) Reye, *loc. cit.*, p. 149.

58. Les formes projectives ($P_1, P_2, .. P_k$) et ($Q_1, Q_2, ... Q_k$) engendrent soit :

a) Un système réglé ($P_1Q_1, P_2Q_2, ... P_kQ_k$); les directrices réelles ou imaginaires de ce système forment *un système réglé du complexe* (39);

b) Une conique (C) dont toutes les tangentes réelles ou imaginaires appartiennent au complexe (39). C'est *une conique du complexe;*

c) Un faisceau de rayons ($P_1Q_1, P_2Q_2, ... P_kQ_k$) appartenant au complexe.

Le centre de ce faisceau est un point double A des espaces (E_1), (E_i), ... (E_k) (39).

Les ponctuelles ($AP_1Q_1...$) et ($AP_2Q_2...$) étant perspectives, les droites joignant les points homologues réels ou imaginaires des droites P_1Q_1, P_2Q_2, forment un second faisceau de rayons du complexe.

Remarque. — Soit π_1 le plan des ponctuelles ($P_1, P_2, ... P_k$) ($Q_1, Q_2, ... Q_k$); il est coupé par ses homologues $\pi_2, \pi_3, ... \pi_k$ suivant les tangentes $P_2Q_2, P_3Q_3, ... P_kQ_k$ de la conique (C). On en conclut que (C) est l'enveloppe de toutes les droites du complexe situées dans le plan π_1. Si π_1 passe par un point double réel A, la conique (C) se décompose en deux points, centres de deux faisceaux du complexe. Si π_1 contient deux points doubles réels ou imaginaires conjugués A et B, tout rayon du complexe situé dans π_1 passe par A ou par B, sinon AB est le support d'une ponctuelle commune aux espaces (E_1), (E_2), ... (E_k).

59. Trois ponctuelles ($P_1P_2...P_k$), ($Q_1Q_2...Q_k$), ($R_1R_2...R_k$) engendrent, en général, une cubique gauche (C_3) osculatrice au plan $\pi_1 \equiv P_1Q_1R_1$ et à ses homologues $\pi_2, \pi_3, ... \pi_k$. Tout axe réel ou imaginaire de cette cubique est un rayon du complexe (40).

Soient P_i et P_k deux points réels pris à volonté sur la droite P_1P_2 du complexe; les plans osculateurs $P_iQ_iR_i$ et $P_kQ_kR_k$ à la

cubique (C_3) sont homologues dans les espaces (E_1) et (E_2). Ainsi : *Toute cubique gauche analogue à* (C_3) *et ayant pour axe le rayon réel* P_1P_2, *a deux plans osculateurs passant respectivement par deux points réels* P_1 *et* P_2 *du rayon* P_1P_2. *Ces plans sont homologues dans deux gerbes projectives* (P_1) *et* (P_2).

60. *Tétraèdre principal.* Si les points doubles réels ou imaginaires conjugués A, B, C, D sont distincts, le tétraèdre ABCD est le tétraèdre principal du complexe.

Les faces α, β, γ, δ *de ce tétraèdre déterminent sur deux rayons réels* p *et* q *du complexe deux ponctuelles projectives* $p(\alpha\beta\gamma\delta)$ et $q(\alpha\beta\gamma\delta)$. *Toute droite réelle* s *telle que* $s(\alpha\beta\gamma\delta) \barwedge p(\alpha\beta\gamma\delta)$, *appartient au complexe.* Soit q un rayon réel du complexe situé dans un plan réel σ mené par s. On a :

$$s(\alpha\beta\gamma\delta) \barwedge p(\alpha\beta\gamma\delta) \barwedge q(\alpha\beta\gamma\delta);$$

s est donc une tangente à la conique du complexe située dans le plan σ.

Le complexe est déterminé par le tétraèdre principal et un rayon réel du complexe (34).

61. Corrélativement on construit les espaces (E_1), (E_2), (E'_3), ... (E'_4) projectifs, tels qu'un plan π_1 et ses homologues π_2 π'_3 ... π'_4 passent toujours par une même droite, et on établit les résultats corrélatifs des précédents.

62. Si on utilise la projectivité imaginaire, on peut établir sans difficulté la projectivité des ponctuelles imaginaires analogues aux ponctuelles réelles $(P_1P_2....P_k)$. Car les points imaginaires correspondants $M_1 \equiv (P_1Q_1R_1S_1)$, $M_2 \equiv (P_2Q_2R_2S_2)$, ... $M_k \equiv (P_kQ_kR_kS_k)$ sont sur une directrice du système réglé $(P_1Q_1,\ P_2Q_2,\ ....\ P_kQ_k)$; le rapport anharmonique des quatre points M_1, M_2, M_3, M_4 est égal à celui des quatre rayons P_1Q_1, P_2Q_2, P_3Q_3, P_4Q_4, et par suite égal à $(P_1P_2P_3P_4)$; donc

$$(M_1M_2M_3 \ldots\ldots M_k) \barwedge (P_1P_2P_3 \ldots\ldots P_k).$$

Les rayons imaginaires du complexe, tout comme les rayons réels, sont coupés par les faces du tétraèdre principal, en quatre points dont le rapport anharmonique est constant.

De la projectivité des ponctuelles imaginaires ($M_1M_2 \dots M_i$) on déduit les systèmes réglés et les coniques imaginaires du complexe.

§ 3. — Sur les cubiques gauches.

NOTATIONS. — Si A est un point d'une cubique gauche, on désignera par α, le plan osculateur en ce point, par (α) la conique du plan α, inscrite dans la développable (D) osculatrice à la cubique, et par C_α le centre de (α).

63. L'intersection des plans osculateurs α et α' est une génératrice commune aux quadriques d'un faisceau tangentiel, inscrites dans la développable (D). Le lieu des pôles d'un plan par rapport à ces surfaces est une droite; elle passe par les pôles de ce plan par rapport aux coniques (α) et (α'). En particulier, les centres C_α et $C_{\alpha'}$ sont en ligne droite avec ceux des quadriques considérées.

Il en résulte le théorème suivant : *Si* (AA', BB',...) *est une involution sur une cubique gauche, les couples* $C_\alpha C_{\alpha'}$, $C_\beta C_{\beta'}$, ... *sont conjugués dans une involution sur la conique centrale; le pôle de cette involution est le centre de la quadrique ayant pour génératrices les axes conjugués des sécantes* AA', BB', ...

COROLLAIRE. — *Si* A, B, C, D *sont quatre points d'une cubique gauche, les axes* $\alpha\beta$ *et* $\gamma\delta$, $\alpha\gamma$ *et* $\beta\delta$, $\alpha\delta$ *et* $\beta\gamma$ *déterminent trois hyperboloïdes inscrits dans la développable osculatrice, les centres de ces surfaces forment un triangle conjugué à la conique centrale.*

64. Si l'involution (AA', BB',...) est l'involution centrale, le centre de la quadrique $\Sigma \equiv (\alpha\alpha', \beta\beta', \dots)$ est celui de la conique centrale Par suite : *Si* AA' *sont deux points conjugués de l'in-*

volution centrale, les centres $C_\alpha, C_{\alpha'}$ *sont diamétralement opposés sur la conique centrale* (*).

Si le couple BB′ *de l'involution centrale divise harmoniquement le couple* AA′, *les droites* $C_\alpha C_{\alpha'}$, $C_\beta C_{\beta'}$ *sont deux diamètres conjugués de la conique centrale* (**).

65. Les plans osculateurs en A et A′ déterminent sur l'axe φ situé à l'infini dans le plan central deux points conjugués par rapport à la surface $\Sigma \equiv (\alpha\alpha', \beta\beta', \ldots)$ (*loc. cit.*, § 5, n° 6). Ces points sont conjugués par rapport à la conique centrale, et par suite les plans α, α' rencontrent une seconde fois cette conique en deux points C_α et $C_{\alpha'}$ situés sur un même diamètre. On retrouve ainsi la propriété de M. Cremona (64). On suppose $(AA'BB') = -1$ et on désigne par C_π et $C_{\pi'}$ les traces des axes $\alpha\alpha'$, $\beta\beta'$ sur le plan central. Les plans α, α', β, β' déterminent sur l'axe φ une division harmonique; donc les parallèles menées par C_π aux droites $C_\beta C_{\pi'}$ et $C_{\beta'} C_{\pi'}$ forment avec le couple $C_\alpha C_{\pi'}$, $C_{\alpha'} C_\pi$ un faisceau harmonique. Mais ces parallèles coupent la conique centrale en deux points diamétralement opposés. Ces points sont donc C_β et $C_{\beta'}$ (64) et la droite $C_\pi C_{\pi'}$ est un diamètre de la conique centrale. Ainsi :

Si AA′, BB′ *sont deux couples de l'involution centrale tels que* $(AA'BB') = -1$, *les axes* $\alpha\alpha'$, $\beta\beta'$ *rencontrent la conique centrale en deux points* C_π *et* $C_{\pi'}$ *diamétralement opposés.*

66. Le point C_π est le centre d'une conique inscrite dans la développable (D) et située dans le plan osculateur π, en un point P de la cubique. Par le point C_π passe une directrice du système réglé $(\alpha\alpha', \beta\beta', \ldots)$; elle est parallèle à $\beta\beta'$ et est située dans le plan π. Le pôle du plan BB′P est donc à l'infini et ce plan est parallèle à la focale centrale. Ainsi : *On mène par* BB′ *un plan parallèle à la focale centrale, il coupe la cubique au point* P; *le centre* C_π *appartient à l'axe* $\alpha\alpha'$.

(*) Cremona, *Nouvelles Annales de Mathématiques*, 2e sér., t. I, p. 441.

(**) Servais, *Les Imaginaires en Géométrie*, § VIII, n° 5.

67. Le plan osculateur au point P est parallèle au diamètre $C_\beta C_{\beta'}$ (*loc. cit.*, § VIII, 12); le pôle du plan mené par P et la focale centrale, est donc à l'infini sur ce diamètre. Ainsi : *Le plan mené par la focale centrale et le diamètre conjugué de* $C_\alpha C_{\alpha'}$ *par rapport à la conique centrale, coupe la cubique au point* P.

68. La focale centrale f et la sécante BB′ déterminent un hyperboloïde circonscrit à la cubique, les tangentes à cette courbe aux points A et A′ sont des génératrices de cette surface. La directrice passant par P est l'intersection des plans fP et BB′P, elle est donc parallèle à f. Ainsi : *La parallèle menée par le point* P *à la focale centrale, rencontre les tangentes à la cubique aux points* A *et* A′.

69. Par le point C_α passent deux plans osculateurs distincts de α; ils rencontrent une seconde fois la conique centrale aux extrémités d'un diamètre *a*. Ce diamètre *a* et les diamètres analogues *a*′, *b*, *b*′, déduits respectivement de $C_{\alpha'}$, C_β, $C_{\beta'}$, sont parallèles aux cordes $C_\alpha C_{\pi'}$, $C_{\alpha'} C_\pi$, $C_\beta C_{\pi'}$, $C_{\beta'} C_\pi$ (*loc. cit.*, § 8, n° 12). Par suite : *Les diamètres* a, a′, b, b′ *forment un faisceau harmonique.*

70. Les points C_α et $C_{\alpha'}$ sont les pôles des plans $CC_\alpha A$, $CC_{\alpha'}A'$; C est le centre de la conique centrale et le pôle du plan central. Les points C_α et $C_{\alpha'}$ sont séparés harmoniquement par le point C et par le point à l'infini du diamètre $C_\alpha C_{\alpha'}$; les points polaires de ces quatre points forment donc un faisceau harmonique. Ainsi : *Deux points* A *et* A′, *conjugués dans l'involution centrale, sont séparés harmoniquement par le plan central et par le plan mené par la focale centrale et le diamètre* $C_\alpha C_{\alpha'}$.

71. Un plan parallèle au plan central rencontre la cubique en trois points A, B, C; si A′ est le conjugué de A dans l'involution centrale, on a (AA′BC) = — 1; par suite (63)

$(C_\alpha C_{\alpha'} C_\beta C_\gamma) = -1$; la corde $C_\beta C_\gamma$ est donc conjuguée du diamètre $C_\alpha C_{\alpha'}$ de la conique centrale. Par conséquent : *Si* A, B, C *sont trois points de la cubique, situés dans un plan parallèle au plan central, le triangle* $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ *a pour centre de gravité le centre de la conique centrale.*

72. On peut établir les propriétés (66, 67) d'une autre manière. On considère les deux couples AA′, BB′ de l'involution centrale (EE, FF) tels que (AA′BB′) = — 1. Les sécantes EF, BB′ déterminent un hyperboloïde H_1 circonscrit à la cubique. Les génératrices tangentes à la courbe sont les tangentes t_a et $t_{a'}$ aux points A et A′. Le plan mené par BB′ parallèlement à la focale centrale EF coupe la cubique au point P et contient une directrice p de H_1, parallèle à EF. Cette directrice p rencontre les génératrices t_a et $t_{a'}$; sa conjuguée p' dans le système focal jouit de la même propriété. Mais p' est la droite à l'infini du plan π osculateur au point P; les plans osculateurs en A et A′ déterminent donc sur le plan π, les asymptotes de la conique (π) et passent par C_π.

Les axes conjugués des sécantes BB′, EF sont des génératrices d'un paraboloïde H_2 inscrit dans la développable (D) osculatrice à la cubique. Le centre de H_2 est à l'infini sur les tangentes aux points C_α et $C_{\alpha'}$ à la conique centrale (63). La droite p' est une directrice de H_2; par suite, le plan π est parallèle à la direction de ces tangentes (*loc cit.*, § 8, 12).

Le pôle du plan EFP dans le système focal est le centre de H_1; donc ce plan coupe le plan central suivant le diamètre conjugué de $C_\alpha C_{\alpha'}$ par rapport à la conique centrale.

73. *Construire une cubique gauche passant par trois couples de points* P_1P_2, P_3P_4, P_5P_6, *imaginaires conjugués.* Ces données suffisent pour définir la projectivité de trois faisceaux ayant pour axes les droites $a \equiv P_1P_2$, $b \equiv P_3P_4$, $c \equiv P_5P_6$, de telle façon que ces faisceaux engendrent une cubique gauche passant par les points donnés. En effet, les plans bP_1 et cP_1, bP_2 et cP_2 sont nécessairement homologues dans les faisceaux (b) et (c).

Soient α et β les plans inconnus du faisceau (a) correspondant aux plans bP_1 et bP_2 du faisceau (b); A et B, A_1 et B_1 les intersections des droites b et c avec les plans α, β; P'_1 et P'_2, P''_1 et P''_2 les points d'appui sur b et c des directrices du système réglé (abc), issues respectivement de P_1 et P_2. Les faisceaux (a) et (c) déterminent sur b deux ponctuelles projectives ayant pour éléments doubles P_3, P_4; deux couples de points correspondants sont P'_1A, P'_2B déterminés par les plans homologues CP_1 et α, CP_2 et β. Donc les couples P'_1B, P'_2A, P_3P_4 sont en involution (*loc. cit.*, § 5, 7). Il en est de même des couples P''_1B_1, P''_2A_1, P_5P_6. Ces deux involutions sont les sections de l'involution de plans a (P'_1B, P'_2A), laquelle est par suite déterminée par les deux couples aP_3 et aP_4, aP_5 et aP_6. Les plans α et β correspondent dans cette involution respectivement aux plans connus aP'_2 et aP'_1 et sont ainsi déterminés.

Cela étant, les faisceaux $a(ABP_3P_4)$ et $c(P_1P_2P_3P_4)$ engendrent une surface réglée Σ; les faisceaux projectifs $a(ABP_5P_6)$ et $b(P_1P_2P_5P_6)$ engendrent une surface réglée Σ'. Ces deux surfaces ont une génératrice commune a et se coupent suivant une cubique gauche passant par les six points P_1P_2, P_3P_4, P_5P_6.

Cette détermination de la cubique ne peut être utilisée si les couples de directrices p_1p_2, p_3p_4, p_5p_6 du système réglé (abc) issues respectivement de P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, sont en involution; dans ce cas Σ et Σ' coïncident. On rapporte alors projectivement cette involution au système réglé $(abc....)$, de telle sorte que les couples p_1p_2, p_3p_4, p_5p_6 correspondent respectivement aux rayons a, b, c. Les couples de l'involution sont rencontrés par les éléments homologues du système réglé en des couples de points appartenant à la cubique cherchée. En effet, trois de ces couples de points, composés d'éléments réels, déterminent une cubique gauche située sur le système réglé $(abc....)$; les directrices passant par les points de la courbe situés sur a, b, c, ... forment un système réglé involutif, projectif à $(abc....)$. Cette projectivité est identique à la précédente et les points donnés P_1P_2, P_3P_4, P_5P_6, ainsi que les couples construits appartiennent à cette cubique.

74. *Toutes les quadriques passant par un point réel* P_1 *et par trois couples de points imaginaires conjugués* P_2P_3, P_4P_5, P_6P_7 *ont un huitième point commun réel.*

Les points $P_1P_2P_3P_4P_5$ déterminent une cubique gauche C_3 ayant pour sécante P_6P_7. Les points $P_1P_2P_3P_6P_7$ appartiennent à une cubique gauche C'_3 ayant pour sécante P_4P_5. Ces deux courbes sont sur la surface réglée passant par les droites P_4P_5 et P_6P_7 et par les points $P_1P_2P_3$; elles ont donc un quatrième point commun P_8 réel (4). Toute quadrique Σ passant par $P_1P_2P_3P_4P_5P_6P_7$ contient P_8. Soient A un point réel de Σ, a la sécante de C_3 issue de ce point; il existe un hyperboloïde Σ_1 ayant pour génératrices a et P_6P_7 sur lequel est situé la cubique C_3. Par un point réel de la droite P_4P_5 passe une quadrique Σ_4 du faisceau ponctuel déterminé par Σ et Σ_1. Cette surface Σ_4 est réglée et contient la cubique C'_3. Le point P_8 étant situé sur Σ_1 et Σ_4 appartient à Σ.

Remarque. — Si le point P_1 appartient à la cubique gauche déterminée par les six points $P_2P_3P_4P_5P_6P_7$, le point P_8 est un point quelconque de cette courbe. Car alors C_3 et C'_3 sont identiques.

75. *Une biquadratique gauche de première espèce* C_4 *et une cubique gauche* C_3 *situées sur une même quadrique* Σ *et ayant deux points communs réels ou imaginaires conjugués* A *et* B, *passent par deux autres couples de points réels ou imaginaires conjugués.*

1° AB n'est pas une génératrice de Σ. Dans ce cas AB est une génératrice d'une quadrique Σ_1 circonscrite à C_4; AB et une corde réelle ou idéale de C_3 sont les génératrices d'un hyperboloïde Σ_2 circonscrit à C_3. Les surfaces Σ_1 et Σ_2 ont une génératrice commune AB et se coupent suivant une cubique gauche C'_3 ayant avec C_3 deux couples de points communs réels ou imaginaires conjugués (4). Ces points appartenant à Σ et Σ_1 sont situés sur C_4.

2° AB est une génératrice de Σ. Soient M un point réel non

situé sur Σ, g une génératrice réelle de Σ, sécante de C_3; par M passe une quadrique Σ_1 circonscrite à C_4; par M et g passe une quadrique Σ_2 circonscrite à C_3. Les surfaces Σ_1 et Σ_2 se coupent suivant une biquadratique gauche C'_4; les courbes C_3 et C'_4 situées sur Σ_2 ont deux points communs A et B; la droite AB n'est pas une génératrice de Σ_2; donc C_3 et C'_4 ont deux autres couples de points communs réels ou imaginaires conjugués. Ces points sont situés sur Σ et Σ_1 et appartiennent à C_4.

76. *Deux biquadratiques gauches de première espèce* C_4 *et* C'_4 *situées sur une même quadrique* Σ *et ayant deux couples de points communs réels ou imaginaires conjugués* A *et* B, C *et* D, *passent par deux autres couples de points réels ou imaginaires conjugués.*

1° L'une des droites AB, CD n'est pas une génératrice de Σ: par exemple AB. Dans ce cas AB est une génératrice commune à deux surfaces Σ_1 et Σ_2 circonscrites respectivement à C_4 et C'_4. Σ_1 et Σ_2 se coupent suivant une cubique gauche C_3 passant par C et D. Par suite (75) C_3 et C_4 ont deux autres couples de points communs réels ou imaginaires conjugués A', B', C', D'. Ils appartiennent à Σ et Σ_1 et sont situés sur C'_4.

2° AB et CD sont des génératrices de Σ. Par un point réel M non situé sur Σ passent deux quadriques Σ_1 et Σ_2 circonscrites respectivement à C_4 et C'_4. Elles se coupent suivant une courbe C''_4 passant par A, B, C, D. La droite AB n'étant pas une génératrice de Σ_1, C_4 et C''_4 ont deux autres couples de points communs réels ou imaginaires conjugués A'B'C'D'. Ceux-ci appartiennent à Σ_2 et Σ et sont situés sur C'_4.

Corollaire. — AB est une sécante de la cubique gauche C_3 passant par les six points A'B', C'D', CD. (Hesse.)

77. *Si* AB, CD, A'B', C'D' *est un groupe de points associés, les deux tétraèdres* ABCD, A'B'C'D' *sont conjugués à une même surface du second degré.* Les couples AB, CD, A'B', C'D' sont composés d'éléments réels ou imaginaires conjugués (*).

(*) Hesse, *De Curvis et superficiebus secundi ordinis*. (Journal de Crelle, t. XX, p. 285.)

La droite C′D′ est une sécante de la cubique gauche passant par les six points A, B, C, D, A′, B′ (Coroll. 76).

Les quadriques passant par les six points considérés déterminent sur C′D′ une involution (*). Soient M et N deux points réels conjugués dans cette involution; les huits points A, B, C, D, A′, B′, M, N sont associés et A′B′ est une secante de la cubique gauche C_3 déterminée par les points A, B, C, D, M, N. Le tétraèdre conjugué ABCD, le point M et son plan polaire NA′B′ déterminent une surface du second degré Σ. Si MNM′N′ est un tétraèdre conjugué à Σ, les huit points A, B, C, D, M, N, M′, N′ sont associés et la droite M′N′ est une sécante de C_3; elle coïncide donc avec A′B′ et l'involution déterminée sur A′B′ par les quadriques passant par A, B, C, D, M, N est identique à celle que forment sur A′B′ les couples de points M′N′ conjugués par rapport à Σ. Donc le tétraèdre A′B′MN est conjugué à Σ. La droite MN est le support d'une involution de points conjugués par rapport à Σ; tout couple de cette involution forme avec ABCDA′B′ un groupe de points associés; par suite cette involution est aussi celle que les surfaces passant par A, B, C, D, A′, B′ déterminent sur MN. Ainsi A′B′C′D′ est un tétraèdre conjugué à Σ.

Corollaire. — Un tétraèdre ABCD et un triangle A′B′C′ sont conjugués à une quadrique Σ qu'ils déterminent. Les couples AB, CD, A′B′ sont composés d'éléments réels ou imaginaires conjugués, le point C′ est réel (**).

78. *Les cubiques gauches passant par un point réel* A′ *et deux couples de points réels ou imaginaires conjugués* AB, CD *déterminent dans un plan fixe α′, des triangles conjugués à une conique déterminée* (***).

(*) von Staudt, *Beiträge zur Geometrie der Lage*, n° 376. — Reye, *Annali di matematica*, 2e sér., t. II, p. 130.

(**) Schroeter, *Journal de Crelle*, t. XCIX, p. 133.

(***) Reye, *Géométrie de position*, 2e partie, p. 291.

Le tétraèdre conjugué ABCD, le point A′ et son plan polaire α' déterminent une quadrique Σ coupée par le plan α' suivant une conique (α). Si B′, C′, D′ sont les points d'intersection du plan α' avec une des cubiques considérées, les huits points A, B, C, D, A′, B′, C′, D′ sont associés et les tétraèdres ABCD, A′B′C′D′ sont conjugués à une même quadrique. Cette surface est Σ et le triangle B′C′D′ est conjugué à la conique fixe (α).

79. L'élégante construction du point P_8 (74) donnée par M. Reye (*) est applicable au cas où les couples P_2P_3, P_4P_5, P_6P_7 sont composés d'éléments imaginaires conjugués.

Les droites P_2P_3, P_4P_5, P_6P_7 sont des directrices d'un système réglé; soient p_2, p_3, p_4, p_5, p_6, p_7 les génératrices de ce système issues de P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, P_7. On désigne par (23), (45), (67) les droites issues de P_1 et rencontrant respectivement les couples de droites p_2p_3, p_4p_5, p_6p_7.

La détermination de la droite (23) s'effectue comme suit : on mène par P_1 une droite s'appuyant en M et M′ sur les droites P_2P_3, P_4P_5; on construit le groupe représentatif harmonique (MNQR) du point P_2. Le faisceau P_6P_7 (MNQR) est coupé par P_4P_5 suivant le groupe représentatif harmonique ($M_1N_1Q_1R_1$) d'un point P'_2 de la droite p_2. On construit le groupe représentatif harmonique (M′N′Q′R′) de ce point P'_2; la droite (23) coupe les rayons du système réglé (MM′, NN′, QQ′, RR′) (*loc. cit.*, § 8, 2).

M. Reye détermine ensuite les traces X, Y, Z des droites P_2P_3, P_4P_5, P_6P_7 respectivement sur les plans [(45), (67)], [(23), (67)], [(45), (23)]. Le plan XYZ coupe (23), (45), (67) aux points X_1, Y_1, Z_1. La droite X_1P_8 rencontre P_4P_5, P_6P_7 et est déterminée; il en est de même de Y_1P_8 et Z_1P_8.

Si les couples p_2p_3, p_4p_5, p_6p_7 sont en involution, les droites (23), (45), (67) sont dans un même plan; car les couples de plans P_1p_2 et P_1p_3, P_1p_4 et P_1p_5, P_1p_6 et P_1p_7 sont tangents au

(*) Id., *Journal de Crelle*, t. C, p. 467.

cône (P_1) circonscrit au système réglé et sont en involution. Dans ce cas, on doit modifier la détermination des points X_1, Y_1, Z_1. On remarque que les droites Y_1Z_1, X_1Z_1, X_1Y_1 passent respectivement par les points X, Y, Z. Si X_1 se déplace sur (23), les points Y_1 et Z_1 décrivent deux ponctuelles perspectives, dont on peut construire le centre S de perspectivité. La droite SX passe par les points cherchés Y_1 et Z_1.

Les précédentes constructions supposent le point P_1 non situé sur le système réglé (P_2P_3, P_4P_5, P_6P_7); dans ce cas, les droites (23), (45), (67) se confondent avec le rayon p de ce système issu du point P. Le çône perspectif à la cubique C_3 (74), et ayant pour sommet P_1, est déterminé par les génératrices p, P_1P_2, P_1P_3, P_1P_4, P_1P_5; le cône concentrique perspectif à la cubique C'_3 est déterminé par les génératrices p, P_1P_2, P_1P_3, P_1P_6, P_1P_7; la quatrième génératrice commune est P_1P_8 (74). Les faisceaux projectifs P_4P_5 ($P_1P_2P_3$) et P_6P_7 ($P_1P_2P_3$) déterminent sur P_1P_8 deux ponctuelles projectives dont les éléments doubles sont P_1 et P_8. Enfin, si P_1 est sur le système réglé et si les couples p_2p_3, p_4p_5, p_6p_7 sont en involution, p est la droite P_1P_8 et le point P_8 est le conjugué de P_1 dans l'involution que ces couples déterminent sur p. Car les points P_1P_8, P_4P_5, P_6P_7 déterminent une cubique gauche située sur le système réglé et les directrices p_1p_8, p_4p_5, p_6p_7 issues de ces points sont en involution.

Remarque. — Les constructions données par MM. Serret, Zeuthen, Schroeter (*), si remarquables par leur simplicité quand les sept points donnés sont réels, ne sont pas du domaine de la projectivité réelle dans le cas traité.

(*) *Journal de Crelle,* t. XCIX, p. 320.



APPLICATION NOUVELLE

DES

INVARIANTS INTÉGRAUX

(PREMIÈRE NOTE)

PAR

Théophile DE DONDER

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATHIQUES

Présenté à la Classe des sciences dans la séance du 5 décembre 1903.

APPLICATION NOUVELLE

DES

INVARIANTS INTÉGRAUX

(PREMIÈRE NOTE)

INTRODUCTION

1. But. — Cette note contient une application des invariants intégraux et des groupes continus d'ordre infini. Cette application consiste dans le calcul des invariants de courbure et des paramètres différentiels attachés à des formes différentielles données.

La méthode employée est tout à fait générale, naturelle et uniforme; elle fournit les invariants cherchés sous une forme condensée et élégante; elle indique nettement le genre d'invariance dont jouissent les invariants de courbure et les paramètres différentiels. Elle est surtout *supérieure* aux autres méthodes, lorsqu'une des formes différentielles données est un invariant *relatif* et plus généralement un invariant *intégral*. Elle montre aussi l'utilité des *cogrédiences* que j'ai introduites dans mon « Étude sur les Invariants intégraux (*) ».

Voici la conclusion de cette note : La recherche des invariants attachés à une forme différentielle donnée, du troisième

(*) *Rendiconti del Circolo di Palermo*, 1901 et 1902.

degré, *doit* être ramenée à celle des invariants *algébriques* de cette forme, la généralisation immédiate du symbole $\{^{i}{}_{l}{}^{j}\}$ de Christoffel étant impossible, d'une manière générale.

2. Méthode. — On suppose que (*)

$$\frac{\delta x_i}{X_i} = \delta t, \qquad i = 1, \dots n. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

admette l'invariant

$$\psi[a(x), dx],$$

qui est une forme algébrique multilinéaire des dx. On suppose aussi que des fonctions telles que : $\varphi\,(x)$ soient des invariants de (1).

De ces invariants on déduit, au moyen de la théorie des invariants intégraux, d'autres invariants $\Phi[a(x), \varphi(x)]$, *indépendants des* X_i, mais dépendants des $a(x)$, des $\varphi(x)$ et des dérivées de toutes ces fonctions a et φ.

Passons à la transformation ponctuelle (finie) engendrée par la transformation infinitésimale (1), c'est-à-dire faisons un changement quelconque des variables $x_1, \dots x_n$. Appelons $x'_1, \dots x'_n$ les nouvelles variables, d'où

$$\begin{aligned} \psi[a(x), dx] &= \psi[a'(x'), dx'], \\ \varphi(x) &= \varphi'(x'). \end{aligned}$$

Formons, au moyen de $\psi[a'(x'), dx']$ et de $\varphi'(x')$, l'expression Φ; appelons

$$\Phi[a'(x'), \varphi'(x')],$$

le résultat de cette opération.

En vertu de l'*invariance* de Φ par rapport à (1), on aura

$$\Phi[a(x), \varphi(x)] = \Phi[a'(x'), \varphi'(x')];$$

Φ s'appelle *invariant de courbure* ou *paramètre différentiel*.

(*) Pour les notations, voir mon « Étude », que je désignerai dans la suite par I (c'est-à-dire premier mémoire de cette Étude).

3. Bibliographie. — *Méthode par transformation finie :*

1869. — CHRISTOFFEL, Transformation der homogene Differentialausdrücke zweiten Grades. (*Journal de Crelle*, t. LXX, pp. 46 et 241.)

1890. — C. SOMIGLIANA, Sulle transformazione delle equazioni lineare, omogenee, a derivate parziali, con coefficienti costanti. (*Annali di mat.*, série II, t. XVIII, pp. 265-299.)

Méthode de Lie :

1892. — K. ZORAWSKI, Ueber Biegungsinvarianten. (*Acta mathematica*, t. XVI, pp. 1-64.)

1894. — T. LEVI-CIVITA, Sugli invarianti assoluti. (*Veneto R. Ist. Atti*, t. LII, pp. 1446-1523.)

1901. — LOVETT, Sur la géométrie à n dimensions. (*Journ. de math. pures et appliquées*, 5e sér., t. VII, pp. 259-303.)

1902 et 1903. — CH. HASKINS, On the invariants of differential forms. (*Amer. M. S. Trans.*, vol. III et IV.)

Méthode par différenciation et par notation symbolique :

1900. — G. HESSENBERG, Ueber die Invarianten binärer Differentialformen. (*Acta mathematica*, t. XXIII, pp. 121-170.)

1900 et 1903. — H. MASCHKE, A new method of determining the differential parameters and invariants of quadratic differential quantics. (*American M. S. Trans.*, vol. I et IV.)

Méthode du calcul différentiel absolu :

1892. — G. RICCI, Résumé de quelques travaux sur les systèmes variables de fonctions associées à une forme différentielle quadratique. (*Bull. sc. math.*, série II, t. XVI.)

1900. — G. RICCI et T. LEVI-CIVITA, Méthodes du calcul différentiel absolu et leurs applications. (*Mathematische Ann.*, Bd LIV, pp. 125-201.)

1902. — (ATTI. ACC. LINCEI : Notes de Ricci et Bianchi, *Rendiconti*, 1er semestre, sér. V, vol. XI.)

Méthode géométrique et par le calcul des variations :

1868. — BELTRAMI, Sulla theorica generale dei parametri. (*Mem. Acc. Bologna*, 2e série, t. VIII.)

1873. — F. SONVOROF, Sur les caractéristiques des systèmes à trois dimensions. (*Bull. sc. math.*, t. IV, p. 180.)

1887 et 1894. — G. DARBOUX, Leçons sur la théorie générale des surfaces (4 tomes) (voir t. I et III).

1899. — BIANCHI, Vorlesungen über Differentialgeometrie. Leipzig.

A titre historique, il conviendrait de citer aussi les travaux de Gauss (*) (1827), de Riemann (**) et de Lipschitz. (*Bull. sc. math.*, 1873, t. IV, pp. 97, 142, 212 et 297.)

Enfin, je citerai encore :

1903. — R. ROTHE, Zur Theorie der Differential-Invarianten. (*Journal de Crelle*, t. CXXV.)

1902. — H. KÜHNE, Simultaninvarianten. (*Math. Ann.*, Band LVI, pp. 257-264.)

1900. — E. COTTON, Sur les invariants différentiels de quelques équations linéaires aux dérivées partielles. (*Ann. Éc. normale*, 3e série, t. XVII.)

(*) GAUSS, Disquisitiones generales circa superficies curvas (publié dans le tome VI des *Nouveaux Mémoires de la Société de Gœttingue*, 1828.)

(**) RIEMANN, Commentatio Mathematica (écrit en 1861 et publié en 1876 par Weber-Dedekind). Voir aussi *OEuvres mathématiques de Riemann* (traduites par Laugel, 1898).

4. Supposons que

$$I \equiv \sum_i \sum_k a_{ik} d_1 x_i d_2 x_k$$

soit un invariant de

$$\frac{\delta x_i}{X_i} = \delta t. \qquad i,k = 1, \dots n. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Nous ferons, en outre, les hypothèses suivantes :

$$a_{ik} = a_{ki},$$

$$d_1 x_i = \frac{\partial x_i}{\partial \lambda_1},$$

$$d_2 x_i = \frac{\partial x_i}{\partial \lambda_2},$$

$$d_1 x_i d_2 x_k = d_2 x_k d_1 x_i,$$

les a_{ik} et les X_i ne renferment pas t explicitement.

Nous considérons les x_i comme n fonctions arbitraires d'un certain nombre de paramètres

$$\lambda_1, \quad \lambda_2, \dots \lambda_p, \quad p \leqslant n,$$

qui sont constants par rapport aux variations de t (I, n° 3).

Les conditions nécessaires et suffisantes pour que I soit un invariant de (1), sont

$$\sum_l \left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial x_l} X_l + a_{lk} \frac{\partial X_l}{\partial x_i} + a_{il} \frac{\partial X_l}{\partial x_k} \right) = 0. \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Il est utile de remarquer que ces conditions (2) sont les mêmes que celles que l'on obtient en calculant les conditions nécessaires et suffisantes pour que $\sum_i \sum_k a_{ik} dx_i dx_k$ soit un invariant de (1) (I, n° 14). Cette remarque se généralise aisément.

Le système (2) peut aussi s'écrire :

$$\sum_l \left(\frac{\partial a_{ik}}{\partial x_l} - \frac{\partial a_{lk}}{\partial x_i} - \frac{\partial a_{il}}{\partial x_k} \right) X_l = - \sum_l \left(\frac{\partial a_{lk} X_l}{\partial x_i} + \frac{\partial a_{il} X_l}{\partial x_k} \right).$$

En posant, avec Christoffel,

$$\begin{bmatrix} i\ k \\ l \end{bmatrix} \equiv \frac{1}{2}\left(\frac{\partial a_{il}}{\partial x_k} + \frac{\partial a_{kl}}{\partial x_i} - \frac{\partial a_{ik}}{\partial x_l}\right),$$

les conditions (2) deviennent enfin

$$\sum_l \begin{bmatrix} i\ k \\ l \end{bmatrix} X_l = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\sum_l a_{kl} X_l + \frac{\partial}{\partial x_k}\sum_l a_{il} X_l\right) \quad . \quad . \quad . \quad (2)'.$$

La manière dont nous avons obtenu ce système (2)′ nous montre clairement comment il faut généraliser le symbole $\left[{i\,k \atop l}\right]$. C'est ce que nous ferons plus loin.

5. Nous nous proposons maintenant de déduire de I, d'autres invariants ne renfermant aucune des fonctions X_i.

Remarquons d'abord que la démonstration donnée au nº 40 de mon « Étude » est encore applicable au cas actuel, où tous les *d* ne sont pas identiques. Par conséquent, si

$$[a_{ik}]$$

représente le hessien de la *forme*

$$\sum_i \sum_k a_{ik} x_i x_k,$$

le système (1) admet le multiplicateur

$$M = [a_{ik}]^{\frac{1}{2}}.$$

D'autre part,

$$I = \sum_i \left(\sum_k a_{ik} d_1 x_k\right) d_2 x_i$$

montre que

$$\sum_k a_{ik} d_1 x_k <> M_i,$$

ou

$$\sum_k a_{ik} \xi_k = M_i. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

On peut le vérifier aisément par le calcul.

Réciproquement, si

$$M_i = \sum_i a_{ik} \eta_i,$$

η_i sera une solution aux variations de (1).

En effet,

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} = -\sum_l M_l \frac{\partial X_l}{\partial x_k} = -\sum_l \sum_i a_{il} \eta_i \frac{\partial X_l}{\partial x_k}$$
$$= \sum_i a_{ik} \frac{\partial \eta_i}{\partial t} - \sum_l \sum_i \left(a_{lk} \frac{\partial X_l}{\partial x_i} + a_{il} \frac{\partial X_l}{\partial x_k} \right) \eta_i.$$

D'où

$$\sum_i a_{ik} \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial t} - \sum_l \eta_l \frac{\partial X_i}{\partial x_l} \right) = 0.$$

Or, nous supposons

$$[a_{ik}] \lessgtr 0,$$

donc

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = \sum_l \eta_l \frac{\partial X_i}{\partial x_l}. \qquad \text{C. Q. F. D.}$$

De (3) on tire

$$\xi_k = \frac{\sum_i A_{ik} M_i}{[a_{ik}]}, \quad \ldots\ldots \quad (3)'.$$

où A_{ik} représente le mineur (avec son signe) de a_{ik} dans $[a_{ik}]$.

Mais j'ai montré (I, n° 35) que

$$\xi_k = \frac{(-1)^k M^k}{M};$$

donc

$$M^k = (-1)^k \frac{\sum_i M_i A_{ik}}{M}. \quad \ldots\ldots \quad (4).$$

Nous avons aussi (I, n° 25 bis)

$$\xi_k^{n-1} = (-1)^k \frac{M_k}{M}.$$

De la relation importante (4), nous déduirons (I, n° 24) un nouveau multiplicateur

$$\mu = \sum_k (-1)^k \frac{\partial M^k}{\partial x_k} \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5).$$

En divisant ce multiplicateur par $[a_{ik}]^{\frac{1}{2}}$, nous obtiendrons un invariant de (1). Représentons cet invariant par Φ. Nous en déduirons

$$M_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}.$$

Nous pourrions maintenant substituer de nouveau ces valeurs des M_i dans (3)′ et dans (4), et continuer ainsi indéfiniment. Les formules que je viens de donner jouissent de la plus grande généralité possible. Elles comprennent comme cas *très particuliers* les suivants.

Représentons par φ et ψ deux invariants, distincts ou non, du système (1). Alors on a

$$M_i = \frac{\partial \varphi}{\partial x_i},$$

$$\xi_i = \frac{\sum_k A_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k}}{[a_{ik}]}.$$

$$\Delta_1[\varphi, \psi] \equiv \frac{\sum_i \sum_k A_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \frac{\partial \psi}{\partial x_i}}{[a_{ik}]}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

où $\Delta_1[\varphi, \psi]$ est un invariant de (1). C'est le *premier paramètre différentiel* (*mixte*). (Lamé-Beltrami).

De (4) et de (5) nous tirons

$$\Delta_2[\varphi] \equiv \frac{\sum_k \frac{\partial \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{A_{ik}}{[a_{ik}]^{\frac{1}{2}}}}{\partial x_k}}{[a_{ik}]^{\frac{1}{2}}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7).$$

où $\Delta_2[\varphi]$ est un invariant de (1). C'est le *second paramètre différentiel*. (Jacobi-Beltrami.)

De (6) on déduit que

$$\sqrt[2]{\sum_i \sum_k A_{ik} \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \frac{\partial \psi}{\partial x_i}}$$

est un multiplicateur. En utilisant ce multiplicateur dans (7), on obtient l'*invariant de courbure de Minding.*

6. On a aussi la cogrédience

$$\frac{A_{ik}}{[a_{ik}]} <> d_1 x_i d_2 x_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8).$$

Pour l'établir, on calcule la variation δ de

$$\frac{A_{ik}}{[a_{ik}]} \equiv \alpha_{ik}.$$

Pour cela, on dérive par rapport à x_t l'égalité

$$\sum_\lambda a_{p\lambda} \alpha_{j\lambda} = \varepsilon_{pj} \begin{cases} \varepsilon_{pj} = 0 \dots p \gtrless j \\ \varepsilon_{pj} = 1 \dots p = j \end{cases}.$$

On trouvera ainsi $\frac{\partial \alpha_{ji}}{\partial x_t}$, et, par suite,

$$\sum_t \frac{\partial \alpha_{ji}}{\partial x_t} X_t \text{ ou } \frac{\delta \alpha_{ji}}{\delta t}.$$

De (8) on déduit immédiatement que

$$\alpha_{ik} \alpha_{ij} - \alpha_{ik} \alpha_{ij} <> \zeta_{ii} \zeta'_{kj}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

où ζ_{ii} et ζ'_{kj} représentent des solutions aux variations du second ordre de (1). En effet (I, n° 34),

$$\frac{\delta}{\delta t} \zeta_{ii} \zeta'_{kj} = \sum_\lambda \left(\zeta'_{kj} \zeta_{\lambda i} \frac{\partial X_i}{\partial x_\lambda} + \zeta'_{kj} \zeta_{i\lambda} \frac{\partial X_i}{\partial x_\lambda} + \zeta_{ii} \zeta'_{\lambda j} \frac{\partial X_k}{\partial x_\lambda} + \zeta_{ii} \zeta'_{k\lambda} \frac{\partial X_j}{\partial x_\lambda} \right).$$

et la variation de

$$\alpha_{ik}\alpha_{lj} - \alpha_{lk}\alpha_{ij}$$

est égale à la même expression, où l'on aurait remplacé $\zeta_{il}\zeta'_{kj}$ par $\alpha_{ik}\alpha_{lj} - \alpha_{lk}\alpha_{ij}$. C. Q. F. D.

7. Il serait aisé de donner un grand nombre d'applications de la cogrédience (9). Je n'en donnerai que deux. A cet effet, supposons que $\sum\limits_i N_i dx_i$ soit un invariant *relatif* de (1). On en déduira l'invariant absolu (I, n° 31)

$$I_2 = \sum_i \sum_l M_{il}\zeta_{il}.$$

Multiplions (non symboliquement) cet invariant par lui-même, d'où l'invariant

$$\sum_{il}\sum_{kj} M_{il}\, M_{kj}\, \zeta_{il}\zeta'_{kj}.$$

Prenons la variation δ de cet invariant; le coefficient de chacun des $\zeta_{il}\zeta'_{kj}$ sera identiquement nul; donc, en remplaçant $\zeta_{il}\zeta'_{kj}$ par la quantité cogrédiente fournie par (9), on obtiendra le nouvel invariant

$$\sum_{il}\sum_{kj} M_{il}\, M_{kj}\, (\alpha_{ik}\,\alpha_{lj} - \alpha_{lk}\,\alpha_{ij}). \quad \ldots\ldots \quad (10).$$

Cet invariant joue un rôle important dans la théorie des équations aux dérivées partielles à n variables indépendantes. Il a été utilisé par M. E. Cotton (*loc. cit.*) dans le cas où $n = 2$.

8. De I on déduit, par différenciation, le nouvel invariant

$$d_3 I \equiv \sum_\lambda \sum_\mu (d_3 a_{\lambda\mu} d_1 x_\lambda d_2 x_\mu + a_{\lambda\mu} d_3 d_1 x_\lambda d_2 x_\mu + a_{\lambda\mu} d_1 x_\lambda d_3 d_2 x_\mu).$$

En permutant circulairement les indices 1, 2, 3, on obtiendra les invariants $d_1 I$ et $d_2 I$, d'où

$$\tfrac{1}{2}(d_1 I + d_2 I - d_3 I) \equiv \sum_\mu d_3 x_\mu \left(\sum_\lambda a_{\lambda\mu} d_1 d_2 x_\lambda + \sum_\rho \sum_\sigma \begin{bmatrix} \rho & \sigma \\ & \mu \end{bmatrix} d_1 x_\rho d_2 x_\sigma \right).$$

Posons, avec Christoffel,

$$\begin{bmatrix} \rho\ \sigma \\ \mu \end{bmatrix} = \sum_{\lambda} a_{\lambda\mu} \begin{Bmatrix} \rho\ \sigma \\ \lambda \end{Bmatrix}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11).$$

L'invariant précédent devient

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} a_{\lambda\mu} d_3 x_{\mu} \left(d_1 d_2 x_{\lambda} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \begin{Bmatrix} \rho\ \sigma \\ \lambda \end{Bmatrix} d_1 x_{\rho} d_2 x_{\sigma} \right).$$

En vertu de la *réciproque* démontrée au n° 5, on aura la cogrédience très importante

$$d_1 d_2 x_{\lambda} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \begin{Bmatrix} \rho\ \sigma \\ \lambda \end{Bmatrix} d_1 x_{\rho} d_2 x_{\sigma} < > d_4 x_{\lambda}. \quad . \quad . \quad (12).$$

Il est facile d'en déduire

$$d_1 d_2 x_{\lambda} < > d_4 x_{\lambda} - \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \begin{Bmatrix} \rho\ \sigma \\ \lambda \end{Bmatrix} d_1 x_{\rho} d_2 x_{\sigma}. \quad . \quad . \quad . \quad (12').$$

[illegible]. On a

$$d_2 d_1 x_r + \sum_{gh} \begin{Bmatrix} g\ h \\ r \end{Bmatrix} d_1 x_g d_2 x_h < > d_4 x_r,$$

$$d_3 d_1 x_r + \sum_{gi} \begin{Bmatrix} g\ i \\ r \end{Bmatrix} d_1 x_g d_3 x_i < > d_5 x_r.$$

Différentions la première de ces cogrédiences par d_3, et la seconde par d_2; puis faisons la différence; ces opérations laissent subsister la cogrédience, d'où

$$\sum_{ghi} \left(\frac{\partial \begin{Bmatrix} g\ h \\ r \end{Bmatrix}}{\partial x_i} - \frac{\partial \begin{Bmatrix} g\ i \\ r \end{Bmatrix}}{\partial x_h} \right) d_1 x_g d_2 x_h d_3 x_i$$

$$+ \sum_{ph} \begin{Bmatrix} p\ h \\ r \end{Bmatrix} d_1 d_3 x_p d_2 x_h - \sum_{pi} \begin{Bmatrix} p\ i \\ r \end{Bmatrix} d_1 d_2 x_p d_3 x_i < > d_3 d_4 x_r - d_2 d_5 x_r;$$

ou en substituant à $d_1 d_3 x_p$ et à $d_1 d_2 x_{p'}$ des valeurs cogrédientes tirées de (12)′

$$\sum_{ghi}\left(\left[\frac{\partial\begin{Bmatrix} g & h \\ r \end{Bmatrix}}{\partial x_i}-\frac{\partial\begin{Bmatrix} g & i \\ r \end{Bmatrix}}{\partial x_h}\right]+\sum_p\left[\begin{Bmatrix} p & i \\ r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} g & h \\ p \end{Bmatrix}-\begin{Bmatrix} p & h \\ r \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} g & i \\ p \end{Bmatrix}\right]\right)d_1 x_g d_2 x_h d_3 x_i$$

$$+\sum_{ph}\begin{Bmatrix} p & h \\ r \end{Bmatrix} d_3 x_p d_2 x_h-\sum_{pi}\begin{Bmatrix} p & i \\ r \end{Bmatrix} d_1 x_p d_3 x_i <> d_3 d_1 x_r - d_2 d_3 x_r.$$

Désignons par Λ_r la première ligne de cette cogrédience. D'où

$$\Lambda_r + d_6 x_r - d_5 d_2 x_r - d_7 x_r + d_1 d_3 x_r < > d_3 d_1 x_r - d_2 d_3 x_r.$$

On obtient ainsi la cogrédience fondamentale

$$\Lambda_r < > d_8 x_r. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13).$$

Le mode de croissance de $d_3 d_1 x_r - d_2 d_3 x_r$ étant compliqué, je vais ajouter quelques éclaircissements à la démonstration symbolique qui précède. Si l'on a

$$B_r < > d_1 x_r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12).$$
$$B'_r < > d_3 x_r,$$

cela veut dire que

$$\frac{\delta}{\delta t} B_r = \sum_i \frac{\partial X_r}{\partial x_i} B_i$$
$$\frac{\delta}{\delta t} B'_r = \sum_i \frac{\partial X_r}{\partial x_i} B'_i,$$

d'où

$$\frac{\delta}{\delta t}\left(d_3 B_r - d_2 B'_r\right) = \sum_i \sum_l \frac{\partial^2 X_r}{\partial x_i \partial x_l}\left(d_3 x_l B_i - d_2 x_l B'_i\right) + \sum_i \frac{\partial X_r}{\partial x_i}\left(d_3 B_i - d_2 B'_i\right).$$

Dans les deux membres de chacune de ces égalités, nous remplaçons

$$\left.\begin{matrix} d_1 d_2 x_p \text{ par une quantité cogrédiente tirée de} \\ d_1 d_3 x_p \quad — \quad — \end{matrix}\right\} \quad (12)'.$$

Nous trouvons ainsi la valeur de

$$\frac{\delta}{\delta t}\Lambda_r + \frac{\delta}{\delta t}\left(\sum_{ph}\begin{Bmatrix} p & h \\ & r \end{Bmatrix} d_\delta x_p d_\delta x_h - \sum_{ph}\begin{Bmatrix} p & h \\ & r \end{Bmatrix} d_\delta x_p d_\delta x_h\right).$$

La cogrédience (12) nous fournira immédiatement la valeur de $\frac{\delta\Lambda_r}{\delta t}$, c'est-à-dire la cogrédience (13).

10. Par conséquent,

$$\sum_k \sum_r a_{kr}\Lambda_r d_\delta x_k$$

est un invariant du système (1).

En utilisant (11), ainsi que les identités,

$$\frac{\partial a_{pk}}{\partial x_i} = \begin{bmatrix} i & p \\ & k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} h & k \\ & p \end{bmatrix},$$

$$\begin{Bmatrix} \rho & \sigma \\ & \lambda \end{Bmatrix} = \sum_\mu \frac{A_{\lambda\mu}\begin{bmatrix} \rho & \sigma \\ & \mu \end{bmatrix}}{[a_{\lambda\mu}]},$$

on obtient, après quelques substitutions, l'invariant

$$\sum_{ih}\left(\frac{\partial\begin{bmatrix} g & h \\ & k \end{bmatrix}}{\partial x_i} - \frac{\partial\begin{bmatrix} g & i \\ & k \end{bmatrix}}{\partial x_h} + \sum_{\alpha\beta}\frac{A_{\alpha\beta}}{[a_{ik}]}\left(\begin{bmatrix} g & i \\ & \alpha \end{bmatrix}\begin{bmatrix} h & k \\ & \beta \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} g & h \\ & \alpha \end{bmatrix}\begin{bmatrix} i & k \\ & \beta \end{bmatrix}\right)\right)\zeta_{gk}\zeta'_{ih}. \quad (14).$$

Il ne reste plus qu'à remplacer (9)

$$\zeta_{gk}\zeta'_{ih} \quad \text{par} \quad \alpha_{gi}\alpha_{kh} - \alpha_{ki}\alpha_{gh},$$

pour obtenir l'*invariant de courbure* (*totale*) *de Gauss.*

De cet invariant nous pourrions déduire un nouveau multiplicateur de (1), et en substituant la valeur de ce multiplicateur dans (4), (6) ou (7), nous obtiendrions de nouveaux invariants; et ainsi de suite.

11. Soient

$$I = \sum_i \sum_k a_{ik} d_1 x_i d_2 x_k$$

$$\sum_{i_1 \dots i_\mu} b_{i_1 \dots i_\mu} d_1 x_{i_1} d_2 x_{i_2} \dots d_\mu x_{i_\mu},$$

deux invariants de (1).

Différentions le dernier par d_0 et utilisons la cogrédience (12). Nous obtiendrons immédiatement le nouvel invariant de degré $\mu+1$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i_0 i_1 \dots i_\mu} \frac{\partial b_{i_1 \dots i_\mu}}{\partial x_{i_0}} d_0 x_{i_0} d_1 x_{i_1} \dots d_\mu x_{i_\mu} - \sum_{\lambda i_0 \dots i_\mu} b_{\lambda i_2 \dots i_\mu} \begin{Bmatrix} i_0 \ i_1 \\ \lambda \end{Bmatrix} d_0 x_{i_0} d_1 x_{i_1} \dots d_\mu x_{i_\mu} \\ &\qquad - \dots - \sum_{\lambda i_0 \dots i_\mu} b_{i_1 \dots i_{\mu-1} \lambda} \begin{Bmatrix} i_0 \ i_\mu \\ \lambda \end{Bmatrix} d_0 x_{i_0} d_1 x_{i_1} \dots d_\mu x_{i_\mu} \end{aligned}\right\} (15).$$

Remarquons que ce procédé appliqué à I donne identiquement zéro.

12. Nous nous proposons d'étendre les résultats précédents à des formes différentielles d'un degré quelconque >2.

Supposons que

$$I = \sum_{ijk} a_{ijk} d_1 x_i d_2 x_j d_3 x_k \qquad i, j, k = 1, \dots n$$

soit un invariant de (1).

Nous trouvons ainsi la généralisation du premier symbole de Christoffel

$$\begin{bmatrix} i\ j\ k \\ l \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a_{lij}}{\partial x_k} + \frac{\partial a_{kli}}{\partial x_j} + \frac{\partial a_{jkl}}{\partial x_i} - \frac{\partial a_{ijk}}{\partial x_l} \right) \dots \quad (16).$$

13. On a

$$\sum_{ij} a_{ijk} d_1 x_i d_2 x_j < > M_k,$$

$$\sum_i a_{ijk} d_1 x_i \qquad < > a_{jk}.$$

Mais, *en général, on ne pourra rien tirer de ces cogrédiences.*

Réciproquement, si

$$\sum_i a_{ijk}\eta_i = a_{jk},$$

les η_i forment une solution aux variations de (1).

Mais si $\sum_{ijk} P_{ij} a_{ijk} d_4 x_k$ est un invariant, on ne pourra pas en conclure que P_{ij} est cogrédient à $d_1x_id_2x_j$.

14. En procédant comme au n° 8, on trouve l'invariant

$$\tfrac{1}{2}(d_1\mathrm{I} + d_2\mathrm{I} + d_3\mathrm{I} - d_4\mathrm{I})$$

$$d_4x_k \sum_i \sum_j \left(a_{ijk}(d_1d_2x_id_3x_j + d_1d_3x_id_2x_j + d_2d_3x_id_1x_j) + \sum_l \begin{bmatrix} ij\,l \\ k \end{bmatrix} d_1x_id_2x_jd_3x_l \right) \quad (16).$$

M. Somigliana (*) a essayé de généraliser le second symbole de Christoffel en posant

$$\begin{bmatrix} i\;j\;l \\ k \end{bmatrix} = \sum_r \left(\begin{Bmatrix} i\;\;j \\ r \end{Bmatrix} a_{krl} + \begin{Bmatrix} j\;\;l \\ r \end{Bmatrix} a_{kri} + \begin{Bmatrix} i\;\;l \\ r \end{Bmatrix} a_{krj} \right), \quad (17).$$

où

$$\begin{Bmatrix} i\;\;j \\ r \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j\;\;i \\ r \end{Bmatrix};$$

ces symboles seraient la généralisation cherchée (11).

Mais le sytème (17) renferme plus d'équations que d'inconnues, et, *en général*, on ne pourra rien en tirer.

Afin d'échapper à cet inconvénient, on pourrait poser

$$\begin{bmatrix} i\;j\;l \\ k \end{bmatrix} = \sum_\lambda \begin{Bmatrix} i\;j\;l \\ \lambda \end{Bmatrix} (a_{\lambda ki} + a_{\lambda kj} + a_{\lambda kl}), \quad . \quad . \quad (18).$$

où

$$\begin{Bmatrix} i\;j\;k \\ \lambda \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j\;l\;i \\ \lambda \end{Bmatrix}, \text{ etc.}$$

(*) Ce géomètre supposait que les coefficients de la forme différentielle proposée étaient réductibles à des *constantes*. (Voir son mémoire cité.)

En général, on pourra résoudre le système (18) par rapport aux symboles généralisés de Christoffel.

L'invariant (16′) devient

$$\sum_{ijk} a_{ijk} d_k x_k \Big((d_1 d_2 x_i d_3 x_j + d_2 d_3 x_i d_1 x_j + d_3 d_1 x_i d_2 x_j)$$

$$+ \sum_l \sum_\lambda \begin{Bmatrix} j\ l\ \lambda \\ i \end{Bmatrix} (d_1 x_l d_2 x_\lambda d_3 x_j + d_2 x_l d_3 x_\lambda d_1 x_j + d_3 x_l d_1 x_\lambda d_2 x_j) \Big) \cdot \quad (19).$$

Maintenant se présente une autre difficulté : nous *ne* pouvons affirmer (fin du n° 13) que l'expression écrite entre les grandes parenthèses de l'invariant (19) est cogrédiente à $d_1 x_i d_2 x_j$. Mais cette cogrédience (si elle existait) ne pourrait être utilisée, en général : cette impossibilité provient de la présence de

$$d_1 d_2 x_i d_3 x_j + d_2 d_3 x_i d_1 x_j + d_3 d_1 x_i d_2 x_j$$

dans cette cogrédience.

En supposant $d_1 \equiv d_2 \equiv d_3$, on est amené à se demander si l'on a

$$d_1 d_2 x_i d_3 x_j + \sum_l \sum_\lambda \begin{Bmatrix} j\ l\ \lambda \\ i \end{Bmatrix} d_1 x_l d_2 x_\lambda d_3 x_j <> d_1 x_i d_2 x_j ? \quad (20).$$

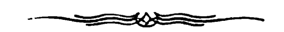
En général, la réponse est *négative*. Pour le montrer, il suffit de calculer directement et au moyen de (20) la valeur de

$$\frac{\delta}{\delta t} \sum_l \sum_\lambda \begin{Bmatrix} j\ l\ \lambda \\ i \end{Bmatrix} d_1 x_l d_2 x_\lambda d_3 x_j ;$$

en identifiant les deux résultats ainsi obtenus, on trouve des conditions qui, en général, ne seront pas satisfaites.

Un examen attentif de la question qui nous occupe, montre que (17) et (18) sont les seuls essais simples ayant quelque

chance de succès. Tout nous porte donc à chercher dans une autre direction; celle-ci est tout indiquée par la théorie des invariants intégraux (I, n° 40) : il faut ramener la recherche des invariants attachés à une forme différentielle cubique, à celle des invariants attachés à une forme différentielle quadratique, covariant algébrique de la forme différentielle proposée.



APPLICATION NOUVELLE

DES

INVARIANTS INTÉGRAUX

(DEUXIÈME NOTE)

PAR

Théophile DE DONDER

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES

(Présenté à la Classe des sciences, dans la séance du 2 juillet 1904.)

APPLICATION NOUVELLE

DES

INVARIANTS INTÉGRAUX

(DEUXIÈME NOTE)

INTRODUCTION

Cette deuxième note contient la détermination du *nombre* des invariants de courbure et des paramètres différentiels *distincts* attachés à un ds^m quelconque. Pour atteindre ce premier but, j'établis d'abord trois lemmes fondamentaux. Des lemmes analogues, mais moins généraux, se trouvent dans les travaux (cités dans ma première note) de **MM. Zorawski** et **Haskins**. Les démonstrations sont nouvelles et se prêtent aisément à d'utiles généralisations. Les résultats obtenus aux numéros 6, 7, 10, 12, 13, 14, 15, 16 sont nouveaux aussi. Grâce à une remarque fort simple (n° 8), j'évite presque tout calcul.

Cette deuxième note renferme aussi quelques contributions à *la réduction* de la *recherche des paramètres différentiels à la recherche des invariants* (*absolus*) *des formes algébriques*. Cette partie de ma deuxième note se rattache à un beau mémoire de M. Forsyth (*Phil. Trans. R. S. London*, 1904, pages 277 à 333, volume 202, série A), intitulé : *The differential invariants of space.*

I. — Du nombre des invariants distincts attachés à ds^m.

1. Pour déterminer le nombre des invariants *distincts* attachés à

$$ds^m = \sum_{ik\dots} a_{ik\dots} d_1 x_i d_2 x_k \dots, \quad i, k, \dots = 1, 2 \dots n. \quad m > 1, \quad (1)$$

il convient d'appliquer la méthode des groupes infinis indiquée par S. Lie et utilisée par MM. Zorawski, Haskins, Forsyth, etc. (voir première note).

2. Cherchons d'abord le nombre des invariants distincts ne renfermant que les $a_{ik\dots}$, ainsi que leurs dérivées jusqu'à un ordre déterminé μ. Si nous désignons, d'une manière générale, par Q_j ces fonctions $a_{ik\dots}$ et leurs dérivées (deux fonctions ou deux dérivées identiques n'étant comptées qu'une seule fois, c'est-à-dire étant désignées par une même lettre Q_j), nous aurons

$$\frac{\delta Q_j}{\delta t} = \sum_m R_{jm} \eta_m, \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

où les R_{jm} sont des fonctions des $a_{ik\dots}$ et des dérivées de celles-ci, et où les η_m sont des dérivées des X_i (première note).

La méthode de Lie consiste à chercher les invariants (ou intégrales) du système *complet* :

$$\sum_j \frac{\partial f}{\partial Q_j} R_{jm} \eta_m = 0. \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

Ce système ne renferme que des équations *distinctes*, s'il n'existe que des fonctions ψ_m, *toutes identiquement nulles*, pour lesquelles on aura

$$\sum_m R_{jm} \psi_m = 0. \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

Si nous comparons ce système (3) au système (2), au point de vue purement formel, nous trouvons le

LEMME A. — Si les équations

$$\frac{\delta Q_j}{\delta t} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

n'admettent que la solution zéro

$$\eta_m \equiv 0,$$

le nombre d'invariants distincts est égal au

nombre des Q_j — *le nombre des* η_m. . . (4).

REMARQUE. — Si les équations (2) admettent une ou plusieurs solutions η_m non nulles, le nombre d'invariants distincts est égal au

nombre des Q_j — *le nombre des équations* distinctes (2)' (4)'.

Si cette règle (4)' conduit à un nombre négatif, on remplacera celui-ci par zéro.

LEMME B. — Si les équations d'ordre $\mu - 1$,

$$\frac{\delta Q_j}{\delta t} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

(les Q_j représentant les $a_{ik...}$ et leurs dérivées jusqu'à l'ordre $\mu - 1$ inclusivement) n'admettent que la solution zéro

$$\eta_m \equiv 0,$$

les équations d'ordre μ

$$\frac{\delta Q_{j'}}{\delta t} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2'')$$

n'admettent aussi que la solution zéro,

$$\eta_{m'} \equiv 0.$$

Démonstration.

Le système (2)″ peut s'écrire :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\delta a_{ik\ldots}}{\delta t} = 0 \\ &\frac{\delta \dfrac{\partial Q_j}{\partial x_k}}{\delta t} \equiv \frac{\partial \dfrac{\delta Q_j}{\delta t}}{\partial x_k} - \sum_{l=1}^{n} \frac{\partial Q_j}{\partial x_l}\frac{\partial X_l}{\partial x_k} \equiv \sum_m R_{jm}\frac{\partial \eta_m}{\partial x_k} + \sum_m \frac{\partial R_{jm}}{\partial x_k}\eta_m - \sum_{l=1}^{n}\frac{\partial Q_j}{\partial x_l}\frac{\partial X_l}{\partial x_k} = 0. \end{aligned}\right.$$

Or tous les $\eta_m \equiv 0$, car (2)″ renferment toutes les équations de (2). Donc il faut encore satisfaire aux équations

$$\sum_m R_{jm}\frac{\partial \eta_m}{\partial x_k} = 0. \qquad k = 1 \ldots n.$$

Ces équations, comparées aux équations (2), au point de vue purement formel, montrent que tous les

$$\frac{\partial \eta_m}{\partial x_k} \equiv 0. \qquad\qquad \text{C. Q. F. D.}$$

LEMME C. — Si les équations (d'ordre μ)

$$\frac{\delta Q_j}{\delta t} = \sum_m R_{jm}\eta_m = 0, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

relatives à un ds^m de $n-1$ variables

$$x_1 \ldots\ldots x_{n-1},$$

n'admettent que la solution zéro

$$\eta_m \equiv 0,$$

les équations (2) (d'ordre μ) relatives à un ds^m de n variables,

$$x_1, \ldots x_n,$$

n'admettent aussi que la solution zéro.

Démonstration.

Considérons d'abord la forme *quadratique particulière* à n variables :

$$\sum_i \sum_k a_{ik} dx_i dx_k + dx_n^2. \qquad i, k = 1, \ldots n - 1.$$

On trouve que pour cette forme différentielle invariante les

$$\frac{\partial X_n}{\partial x_l}, \frac{\partial^2 X_n}{\partial x_l \partial x_{l'}} \ldots, \text{ etc. } (^*),$$

jusqu'à l'ordre $\mu + 1$, doivent être $\equiv 0$. Ensuite, on remarque que les équations

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\delta a_{ik}}{\delta t} = 0, \\[2ex] \dfrac{\delta \dfrac{\partial a_{ik}}{\partial x_j}}{\delta t} = 0, \qquad i, k, j = 1, \ldots n - 1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \ldots (2')$$

relatives à la forme de n variables sont précisément les équations (2) et n'admettent, par conséquent, que la solution zéro. Ce que nous venons de démontrer s'applique à une forme quadratique *générale*, car le fait de n'admettre que la solution zéro provient de ce que certains déterminants formés avec les coefficients des η_m sont différents de zéro; ils le sont pour la forme particulière étudiée, ils le seront *a fortiori* pour la forme générale. Il est bon de remarquer que le nombre des équations (2)′ croît plus rapidement que le nombre des dérivées des X_i.

Si le degré du ds^m est > 2, on procédera de même. Par exemple si $m = 3$, on considérera d'abord la forme *particulière*,

$$\sum_{ijk} a_{ijk} dx_i dx_j dx_k + dx_n^3, \quad i, j, k = 1, \ldots n - 1,$$

(*) $l, l' = 1, 2, \ldots n.$

et l'on arrivera (par des calculs analogues aux précédents) à des conclusions identiques à celles relatives à la forme quadratique.

3. En utilisant ces trois lemmes, on obtient rapidement les résultats suivants :

DEGRÉ $m = 2$.

n quelconque	... 0 invariant d'ordre	$\mu = 0$
	... 0 » »	$\mu = 1$
$n = 2$. . .	... 1 » »	$\mu = 2$
	nombre donné par formule (4) pour .	$\mu > 2$
$n > 2$. . .	» » » »	$\mu > 1$.

DEGRÉ $m > 2$.

$n > 1$ ... nombre donné par formule (4) pour μ quelconque.

Ces résultats sont dus à MM. Ricci, Zorawski et Haskins (voir la Bibliographie de ma note I).

II. — Du nombre des paramètres différentiels distincts attachés à ds^m.

4. On dira qu'un paramètre différentiel est d'ordre μ, lorsqu'il renferme les dérivées d'une fonction Φ jusqu'à l'ordre μ inclusivement et les dérivées des $a_{u\ldots}$ jusqu'à l'ordre $\mu - 1$ inclusivement.

DEGRÉ $m = 2$.

5. $n = 2$. Le système analogue à (2) se réduit à cinq équations à quatre inconnues.

On voit immédiatement que le lemme A est applicable. Donc il y a

$$5 - 4 = 1 \text{ paramètre différentiel d'ordre } \mu = 1.$$

Le lemme B *s'étend immédiatement au cas qui nous occupe* : il n'y a qu'à joindre aux a_{u} les $\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$; on trouve, au moyen de

la formule (4), le nombre des paramètres différentiels d'un ordre μ quelconque.

En défalquant de ces nombres les invariants de courbure et les paramètres différentiels déjà trouvés d'ordre inférieur, on retrouve les nombres de M. Zorawski.

6. $n = 3$. $\mu = 1$. Le système (2) comprend neuf équations à neuf inconnues η_m. On sait qu'il existe un paramètre différentiel au moins (voir note I); donc le déterminant

$$[R_{jm}] \equiv 0.$$

Mais on s'assure immédiatement que le mineur de a_{11} est $\lessgtr 0$. En appliquant la formule (4)', on trouve qu'il y a en général un seul paramètre différentiel d'orde $\mu = 1$.

7. $n = 3$. $\mu = 2$. Le système (2) comprend trente-trois équations à vingt-sept inconnues η_m. Je dis que ce système n'admet que la solution zéro

$$\eta_m \equiv 0,$$

et que par conséquent la formule (4) est applicable. Il suffit de montrer qu'un déterminant formé avec les coefficients des η_m pris dans vingt-sept équations du système (2) considéré est $\lessgtr 0$.

J'ai considéré les vingt-sept équations suivantes :

$$\left|\begin{array}{l} \dfrac{\delta \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2}}{\delta t} = 0 \\[2ex] \dfrac{\delta a_{ik}}{\delta t} = 0, \text{ excepté } \dfrac{\delta a_{11}}{\delta t} = 0, \\[2ex] \dfrac{\delta \dfrac{\partial \Phi}{\partial x_k}}{\delta t} = 0 \\[2ex] \dfrac{\delta \dfrac{\partial a_{ik}}{\partial x_p}}{\delta t} = 0. \end{array}\right.$$

Le déterminant du vingt-septième ordre est de la forme :

$$\left|\begin{array}{c:c} \Phi_{11}\ \Phi_{12}\ \Phi_{13}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0 & \Phi_1\ \Phi_2\ \Phi_3 \text{ quinze zéros} \ldots \\ 21 & \\ 31 & \\ 0 & \\ 0 \qquad A_{11} & 0 \\ 0 & \\ \Phi_1 & \\ 0 & \\ 0 & \\ \hdashline \text{dérivées des } a_{ik} & [a_{ik}]^6 \end{array}\right| \equiv D_{27}.$$

Φ_{ik} signifie $\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i \partial x_k}$; Φ_i signifie $\frac{\partial\Phi}{\partial x_i}$,

ik » a_{ik};

A_{11} est le mineur de a_{11} (n° 6).

O signifie que tous les éléments (excepté Φ_1, Φ_2, Φ_3) sont nuls dans ce tableau rectangulaire de neuf lignes et de dix-huit colonnes; les dix-huit dernières lignes du déterminant considéré proviennent de la variation des dix-huit dérivées $\frac{\partial a_{ik}}{\partial x_p}$: les neuf premières colonnes ne renferment que les dérivées des a_{ik}, dérivées que nous pouvons supposer toutes nulles, sans nuire à la généralité; les dix-huit dernières colonnes dans les dix-huit dernières lignes forment un déterminant qui est égal à $[a_{ik}]^6$. Le déterminant D_{27} est $\lessgtr 0$, car le coefficient de Φ_{11} est $\lessgtr 0$. Ce résultat s'obtient sans calcul.

8. Remarque. Les déterminants qui se présentent dans cette théorie sont d'un ordre élevé ; pour s'assurer si l'un d'eux est $\gtrless 0$, il est inutile de le développer : il suffit de chercher *le coefficient d'un terme qui ne se présente qu'une seule fois* dans le développement, et pour cela il suffit de barrer successivement des lignes et des colonnes convenablement choisies.

Si le coefficient ainsi obtenu est $\gtrless 0$, le déterminant considéré l'est aussi.

9. Du résultat obtenu au n° 7, on déduit immédiatement que le lemme A généralisé est applicable, ainsi que la formule (4). Donc pour $m = 2$, $n = 3$, $\mu = 2$, il y a $33 - 27 = 6$ invariants distincts. Défalquons l'invariant déjà trouvé $\Delta_1(\Phi)$ et nous trouvons qu'il y a 5 invariants-paramètres du second ordre.

10. Donc pour $\mu > 1$, le nombre des invariants distincts est donné par la formule (4).

Par exemple si $\mu = 3$, on a $79 - 57 = 22$ invariants distincts. Il faut en ôter les 6 déjà trouvés : d'où 16 invariants du troisième ordre ($m = 2$, $n = 3$). Défalquons encore les 3 invariants de courbure (n° 3) : d'où 13 paramètres différentiels distincts du troisième ordre.

11. *Quand les* a_{ik} *sont de la forme* $\frac{d\psi}{dx_i} \frac{d\psi}{dx_k}$ (ψ est une fonction des x), alors le nombre 16 se réduit à 10 (voir mémoire cité de M. Forsyth). Cette diminution provient évidemment de ce que, dans ce cas, les 16 invariants satisfont à 6 relations identiques, *ni plus ni moins* : ce sont les 6 relations de Cayley (voir mémoire cité de M. Forsyth et les « Leçons sur les systèmes orthogonaux et les Coordonnées curvilignes » par M. G. Darboux, Paris, 1892, t. I, p. 209). Ces 6 identités proviennent essentiellement du fait que l'élément ds^2 considéré est euclidien.

12. $n = 4$, $\mu = 1$. On sait qu'il y a un paramètre différentiel du premier ordre. Je dis qu'*il n'y en a qu'un seul*.

Il y a 14 Q_j et $16\eta_m$, dans le cas considéré. Il suffit de montrer qu'un déterminant du treizième ordre D_{13} est différent de zéro. Les treize lignes de D_{13} proviennent de

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{\delta a_{ik}}{\delta t} = 0, \quad \text{excepté } \dfrac{\delta a_{11}}{\delta t} = 0. \\ \dfrac{\delta \Phi_i}{\delta t} = 0. \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Les treize colonnes de D_{13} sont les coefficients dans (5) de (*) : $\underset{1}{X_2}, \underset{1}{X_3}, \underset{1}{X_4}, \underset{2}{X_1}, \underset{2}{X_3}, \underset{2}{X_4}, \underset{3}{X_1}, \underset{3}{X_2}, \underset{3}{X_4}, \underset{4}{X_1}, \underset{4}{X_2}, \underset{4}{X_3}, \underset{4}{X_4}$.

On voit immédiatement que ce $D_{13} \gtrless 0$, en utilisant la remarque du n° 8 : je cherche le coefficient de $\Phi_1^5\,\Phi_2$, puis dans ce coefficient le coefficient de $a_{23}^5 a_{44}^2$, on trouve : $a_{34}a_{44}$. C.Q.F.D.

13. $n = 4$, $\mu = 2$. Il y a $64Q_j$ et $56\eta_m$. *Je dis que la formule* (4) *est applicable.*

Il suffit de montrer que le déterminant du cinquante-sixième ordre D_{56}, formé au moyen des coefficients des η. dans les cinquante-six équations

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\delta \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2}}{\delta t} = 0, \quad \dfrac{\delta \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_2^2}}{\delta t} = 0, \quad \dfrac{\delta \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_3^2}}{\delta t} = 0 \\ \dfrac{\delta a_{ik}}{\delta t} = 0, \quad \text{excepté } \dfrac{\delta a_{11}}{\delta t} = 0, \\ \dfrac{\delta \dfrac{\partial \Phi}{\partial x_k}}{\delta t} = 0, \\ \dfrac{\delta \dfrac{\partial a_{ik}}{\partial x_p}}{\delta t} = 0 \end{array}\right.$$

(*) $\underset{k}{X_i} \equiv \dfrac{\partial X_i}{\partial x_k}$.

est $\gtrless 0$. Ce déterminant est de la forme :

$\Phi_{11}\ \Phi_{12}\ \Phi_{13}\ \Phi_{14}\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0$	$\Phi_1\ \Phi_2\ \Phi_3\ \Phi_4$ trente-six zéros . . . .
$0\ 0\ 0\ 0\ \Phi_{21}\ \Phi_{22}\ \Phi_{23}\ \Phi_{24}\ 0\ 0\ 0\ 0$	$0\ 0\ 0\ 0\ \Phi_1\ \Phi_2\ \Phi_3\ \Phi_4\ 0$ . . . .
$0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \Phi_{31}\ \Phi_{32}\ \Phi_{33}\ \Phi_{34}$	$0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ \Phi_1\ \Phi_2\ \Phi_3\ \Phi_4\ 0$ . . .
D_{13}	0
dérivées des a_{it}	$[a_{ik}]^{10}$

J'ai pointillé une partie des colonnes 1re, 6e, 11e.

Après suppression de ces éléments, on obtient D_{13} du n° 12. Supposons encore que les dérivées des a_{ii} soient $\equiv 0$; cherchons le coefficient de $\Phi_{11}\Phi_{22}\Phi_{33}$: on voit sans calcul qu'il est $\gtrless 0$. C. Q. F. D.

14. $n = 4$, $\mu > 1$. Appliquer la formule (4).

15. Théorème. Le nombre des paramètres différentiels distincts attachés à ds^2 est, quel que soit le nombre n des variables :

$$\begin{cases} 1 \text{ si } \mu = 1, \\ \text{donné par la formule (4) si } \mu > 1. \end{cases}$$

En effet, les calculs se présentent toujours de la même manière qu'aux nos 6, 7, 12 et 13.

16. Degré $m > 2$.

$n > 1$ . . . *Le nombre de paramètres différentiels distincts est donné par la formule* (4), *quel que soit l'ordre* μ.

Ce résultat se déduit immédiatement du n° 3.

17. Il serait intéressant, au point de vue de la théorie des formes algébriques, de chercher le nombre d'invariants distincts attachés aux invariants

$$\begin{cases} \sum_{ik\ldots} a_{ik\ldots} dx_i dx_k \ldots \\ \sum_k M_i dx_i. \end{cases}$$

III. — Réduction de la recherche des paramètres différentiels à celle des invariants absolus de la théorie des formes algébriques.

18. La recherche des paramètres différentiels au moyen de la méthode des groupes infinis de Lie conduit rapidement à des calculs immenses, inextricables. M. Forsyth utilise cette méthode dans son mémoire cité, et il conclut : « it will (in my

» opinion) be necessary to devise some other method of con-
» struction » (page 304).

La méthode que j'ai exposée dans ma note I a pour but d'éviter ces longs calculs. Ce qui va suivre complète en grande partie cette méthode des invariants intégraux.

10. Pour trouver les invariants du premier ordre attachés à ds^m et $d\Phi$, il faut, d'après Lie, calculer la variation δ des a_{ik} ... et des $\frac{\partial\Phi}{\partial x_i}$, puis annuler dans l'équation (n° 2)

$$\sum_j \frac{\partial f}{\partial Q_j}\frac{\delta Q_j}{\delta t} = 0.$$

les coefficients des dérivées $\frac{\partial X_i}{\partial x_k}$.

Mais remarquons que ce procédé conduit précisément aux seules équations auxquelles doivent satisfaire les invariants absolus de la forme algébrique : $\sum_{ik...} a_{ik...} x_i x_k ...$, invariants absolus pouvant renfermer les variables contragédientes $\frac{\partial\Phi}{\partial x_k}$.

En effet, quand on effectue une transformation ponctuelle, linéaire, homogène, on a

$$X_i = \sum_k a_k^i x_k,$$

où les a_k^i sont n^2 paramètres quelconques (groupe linéaire n^2 — paramétrique) Donc

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_k} = a_k^i,$$

donc annuler les coefficients des $\frac{\partial X_i}{\partial x_k}$ revient ici à annuler les coefficients des n^2 paramètres (distincts) (*). C. Q. F. D.

La réduction est donc effectuée pour $\mu = 1$.

(*) « Wesentlich » (S. Lie).

20. Degré $m = 2$. Ordre $\mu > 1$.

Pour trouver les paramètres différentiels du deuxième ordre, on considérera les trois invariants

$$\left.\begin{array}{l} \sum\limits_i\sum\limits_k a_{ik}dx_i dx_k \\ \sum\limits_i \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} dx_i \\ \sum\limits_i\sum\limits_k \Phi_{ik} dx_i dx_k, \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

où Φ_{ik} se déduit immédiatement de $d^2\Phi$ (voir note I). Rappelons que

$$d\sum_i\sum_k a_{ik}dx_i dx_k$$

devient identiquement nul, lorsqu'on remplace d^2x_i par une quantité qui lui est cogrédiente (note I). On peut faire jouer aux Φ_{ik} le rôle des dérivées secondes $\frac{\partial^2\Phi}{\partial x_i \partial x_k}$. Il faut que la variation δ des invariants (6) soit $\equiv 0$. Comme au numéro précédent, ce calcul nous conduit aux seules équations auxquelles les invariants absolus des formes algébriques

$$\left.\begin{array}{l} \sum\limits_{ik} a_{ik}x_i x_k \\ \sum\limits_{ik} \Phi_{ik}x_i x_k \\ \sum\limits_i \frac{\partial\Phi}{\partial x_i} x_i \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6')$$

doivent satisfaire. La formule (4) est applicable à (6)′ et conduit au même nombre que lorsqu'on applique cette formule (4) à (6). Donc *tous les paramètres différentiels du second ordre attachés à* ds² (n *quelconque*) *sont donnés par les invariants des formes* (6)′.

21. Le cas où $\mu = 3$ n'offre pas de grande difficulté. Il

suffira de chercher les invariants des formes multilinéaires

$$\left.\begin{array}{l}\sum\limits_{ik} a_{ik}x_i x_k \\ \sum\limits_{ghik} (gk, ih) x_g^1 x_h^2 x_i^3 x_k^4 \\ \sum\limits_{ik} \Phi_{ik} x_i x_k \\ \sum\limits_{ikg} \Phi_{ikg} x_i x_k x_g \\ \sum\limits_i \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} x_i.\end{array}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (6'')$$

Dans (6)″, la seconde forme est multilinéaire (voir note I) : x_i^1, x_i^2, x_i^3, x_i^4 sont cogrédientes. La quatrième forme dans (6)″ se déduit de la troisième, par *différentiation* (voir le cas précédent). La formule (4) est applicable à (6)″. En effet, on sait qu'il y a $\frac{n^2(n^2-1)}{12}$ fonctions distinctes (gk, ih). En appliquant la formule (4)′ à (6)″, on arriverait à un nombre d'invariants $>$ le nombre de paramètres différentiels distincts du troisième ordre (n° 15). Or cela est impossible, puisque tout invariant absolu des formes (6)″ est en même temps un paramètre différentiel (note I). C. Q. F. D.

Donc *tous les paramètres différentiels du troisième ordre attachés à* ds^2 *peuvent être considérés comme des invariants des formes* (6)″.

22. Si l'on se place dans le cas *particulier* du n° 11, on retrouve les résultats de M. Forsyth (mémoire cité).

23. Pour le cas de $\mu = 4$, il est naturel de considérer, outre les formes (6)″, celles qui se déduisent par *différentiation* de la seconde et de la quatrième forme.

Le nombre d'invariants de ces formes ne peut être supérieur au nombre de paramètres différentiels attachés à ds^2 $(\mu = 4)$, car tout invariant est un paramètre différentiel ou un invariant de courbure.

D'autre part, la formule (4) est évidemment applicable à ce nouveau système de formes, puisque celui-ci renferme une forme du troisième degré (n° 3), ou plus simplement, puisqu'il contient le système (6''). On n'a pas introduit de nouveaux r_{i_m}.

Tout revient à montrer que le nombre de Q_j nouveaux et distincts provenant de la différentiation de la deuxième forme de (6)'' est égal au nombre des $\frac{\partial^3 a_{ik}}{\partial x_j \partial x_l \partial x_\rho}$ diminué du nombre des $\frac{\partial^4 X_l}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i \partial x_\rho}$, c'est-à-dire est égal à $\frac{n^2(n^2-1)}{12} \cdot \frac{n+2}{2}$. Je ne ferai pas cette recherche, et je me contenterai de remarquer que, s'il en est ainsi, on peut considérer la réduction comme complètement effectuée (*).

24. Une note III sera consacrée *au cas où* m *est* > 2 *et* $\mu > 1$, *et à la réduction des équations aux dérivées partielles, linéaires et d'ordre* $\mu > 2$.

(*) *P.-S.* — Après remise de cette note, j'ai pris connaissance d'un important mémoire de M. Haskins, paru tout récemment dans les *Transactions of the Amer. Math. Soc.*, vol. V, avril 1904, et intitulé : *On the Invariants of quadratic differential forms.* On pourra y lire les résultats établis différemment aux numéros 5 à 15 de cette deuxième note.

SUR

LA COURBURE DES CONIQUES

ET

DES CUBIQUES GAUCHES

PAR

C. SERVAIS

PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE GAND

(Présenté à la Classe des sciences dans la séance du 3 décembre 1904.)

SUR

LA COURBURE DES CONIQUES

ET

DES CUBIQUES GAUCHES

§ 1.

1. Soient M, M' deux points infiniment voisins d'une conique Σ, circonscrite au triangle ABC; m, m', a, b les droites MM, MM', MA, MB; A', B' les points (m', CA), (m', CB), on a

$$C(MAM'B) = (mam'b), \quad (MA'M'B') = (mam'b).$$

On tire de cette dernière égalité

$$\lim \frac{MM'}{\sin(mm')} = \lim \frac{M'A'MB'}{A'B'} \frac{\sin(ab)}{\sin(m'a)\sin(mb)},$$

ou

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{MA_1MB_1}{A_1B_1} \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)}.$$

ρ est le rayon de courbure de la conique Σ au point M; A_1 et B_1 les points (m, CA) et (m, CB). Dans cette formule les

segments et les angles sont pris avec leurs signes, le rayon de courbure est donné par la valeur absolue du second membre.

2. Cas particuliers. — I. Les points A et B sont les symétriques de M par rapport aux axes; C est le point diamétralement opposé à M. Si T_a, T_b sont les points de rencontre de la tangente m avec les axes de Σ, on a

$$MA_1 = 2MT_a, \quad MB_1 = 2MT_b, \quad A_1B_1 = 2T_aT_b,$$
$$T_aT_b \sin(ma) = OT_a, \quad T_aT_b \sin(mb) = OT_b, \quad OT_a . OT_b = T_aT_b . \delta,$$

O étant le centre de la conique Σ, δ la distance (O, m); donc

$$\rho = \frac{MT_a . MT_b}{\delta}.$$

Le produit $MT_a . MT_b$ qui est la puissance de l'involution déterminée sur la tangente m par les couples de diamètres conjugués de Σ, peut être remplacé par le produit relatif à deux diamètres conjugués quelconques (*).

3. II. La conique Σ est une parabole; le point A est à l'infini; les points B et C coïncident. Si h désigne la distance (B, m), on a

$$h = A_1B \sin(ma), \quad A_1B : 2A_1B_1 = \sin(bm) : \sin(ab).$$

Par suite,

$$\rho = \frac{MA_1 . MB_1}{h}.$$

MB_1 et MA_1 sont les segments déterminés sur m, par la tangente au point quelconque B et par le diamètre issu de ce point; h est la distance (B, m) (*).

(*) Neuberg, *Rayon de courbure de certaines courbes planes.* (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e sér., t. XXV, pp. 374-386; *Mathesis*, supplément, 1893.)

4. III. Le point A est à l'extrémité N de la corde normale en M ; B et C coïncident au point diamétralement opposé à M sur la conique Σ. On a

$$2\rho = MA_1 \operatorname{cotg}(mb), \quad MA_1 = MN \operatorname{cotg} MA_1N.$$

Donc *si α et β désignent les angles que les diamètres conjugués de la tangente et de la normale en* M *font avec la tangente en ce point, on a*

$$2\rho = \frac{MN}{\operatorname{tg}\alpha . \operatorname{tg}\beta}.$$

5. IV. La corde AB est parallèle à la tangente m; C est diamétralement opposé à M. Si h, h', δ désignent les distances (C, AB), (M, AB), (O, m), on a

$$\frac{A_1B_1}{AB} = \frac{2\delta}{h}, \quad \frac{\sin(ab)}{AB} = \frac{\sin(bm)}{MA}, \quad MA \sin(ma) = h'.$$

Par suite,

$$\rho = \frac{\overline{AB}^2}{4} \frac{\delta}{hh'}.$$

Si $h' = 3h$, on a

$$\rho = \frac{\overline{AB}^3}{4ABC} \text{(*)}.$$

6. V. La corde AB est parallèle à la tangente m; C est l'extrémité N de la corde normale au point M. Si S désigne le point (MN, AB), on a

$$\frac{MA_1}{SA} = \frac{MB_1}{SB} = \frac{A_1B_1}{AB} = \frac{MN}{SN}.$$

$$SA = MA \cos(ma), \quad SB = MB \cos(mb), \quad MA.MB \sin(ab) = AB.MS.$$

(*) *Mathesis*, 1896, p. 24.

Par suite,

$$\frac{2\rho}{MN} = \frac{MS}{NS} \operatorname{cotg}(ma) \operatorname{cotg}(mb).$$

Si S est le point de Frégier relatif au point M de la conique Σ, l'angle (ab) est droit et l'égalité précédente devient

$$\frac{2\rho}{MN} = \frac{MS}{NS} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2\rho} + \frac{1}{MN} = \frac{1}{MS}.$$

Donc *le symétrique du centre de courbure par rapport au point* M *et le milieu du segment* MS *sont conjugués par rapport à la conique* (*).

Si le point S est à l'infini sur la normale, le rapport $\frac{MS}{NS}$ est égal à l'unité et on a

$$\frac{2\rho}{MN} = \operatorname{cotg}(ma) \operatorname{cotg}(mb).$$

(ma) et (mb) sont les angles que la tangente fait avec les asymptotes de la conique Σ (**).

Si le point S coïncide avec N, on a $NS = 0$, $\operatorname{cotg}(ma) = 0$ et le second membre de l'égalité

$$\frac{2\rho}{MN} = \frac{MS}{NS} \operatorname{cotg}(ma) \operatorname{cotg}(mb),$$

est indéterminé. On reprend alors la formule n° 1 ; le point A_1 est le pôle P de la corde MN et le point B_1 est à l'infini. Par suite,

$$2\rho = MP \frac{\sin ab}{\sin(ma)\sin(mb)} = MP \operatorname{tg}(ab).$$

(*) Servais. (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3e sér., t. XIX, p. 536.)
(**) Idem. (*Ibid.*, 3e sér., t. XVII, p. 380.)

Cette formule montre que *la droite joignant le pôle* P *de la corde normale* MN *à l'extrémité du diamètre de courbure fait avec la tangente* m *un angle égal à l'angle* (ab).

Si n désigne la tangente au point N, on a

$$MP = MN \operatorname{tg}(un).$$

Par suite,

$$2\rho = MN \operatorname{tg}(ab) \operatorname{tg}(an).$$

7. VI. La droite BC est parallèle à la tangente m, le point A est quelconque sur la conique Σ. On a

$$2\rho = MA_1 \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)} = MA_1 \left[\operatorname{cotg}(ma) - \operatorname{cotg}(mb)\right].$$

Si l'on désigne par A'_1 et B'_1 les points d'intersection de la normale en M avec les perpendiculaires abaissées du point A_1 sur les droites a, b, l'égalité précédente devient

$$2\rho = MA'_1 - MB'_1 = B'_1A'_1.$$

Ainsi, *soient* M, A, B, C *quatre points d'une conique* Σ; *la corde* BC *est supposée parallèle à la tangente au point* M; *la droite* CA *coupe cette tangente au point* A_1. *Si de ce point on abaisse des perpendiculaires sur les cordes* MA *et* MB, *elles interceptent sur la normale en* M *un segment égal au diamètre du cercle osculateur en ce point.*

Si le point B est l'extrémité de la corde normale en M, on retrouve une construction due à M. C. Pels (*).

8. Soient x, y, z les distances du point M aux côtés BC, CA, AB du triangle inscrit ABC; α, β, γ les distances des

(*) *Mathesis*, 2e sér., t. VIII, p. 147.

sommets A, B, C à la tangente m; R le rayon du cercle circonscrit à ABC; on a

$$2\rho = \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)} \cdot \frac{MA . MB}{MA . MB} = \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} \frac{AB_1 . z}{\alpha\beta}$$

$$= \frac{xyz}{\alpha\beta\gamma} 2R \frac{\gamma . MA_1 . MB_1 \sin C}{A_1B_1xy} = \frac{xyz}{\alpha\beta\gamma} 2R \frac{\gamma}{A_1B_1 \sin A_1 \sin B_1}.$$

Donc

$$\rho = \frac{xyz}{\alpha\beta\gamma} R \text{ (*)}.$$

9. Les tangentes aux points M′, A, B déterminent sur m les points M'_2, A_2, B_2, et l'on a

$$(MA_2M'_2B_2) = (mam'b).$$

On tire de cette égalité

$$\lim \frac{MM'_2}{\sin(mm')} = \lim \frac{M'_2A_2 . MB_2}{A_2B_2} \frac{\sin(ab)}{\sin(m'a)\sin(mb)},$$

ou

$$\rho = \frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2} \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)} \text{ (**)}.$$

10. Cas particulier. — Les points A et B sont choisis sur les rayons joignant le point M aux foyers F et F′; les points A_2 et B_2 sont sur les directrices et les droites A_2F, B_2F', respectivement normales à MA et MB, déterminent sur la normale MN deux points R et R′ tels que

$$\frac{2}{\rho} = \frac{1}{MR} + \frac{1}{MR'}.$$

(*) Neuberg, *loc. cit.*

(**) von Staudt, *Beiträge zur Geometrie der Lage*, p. 281.

En effet, on a

$$(ma) = (mb), \quad (ab) = \pi - 2(ma),$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{A_2M + MB_2}{MA_2 . MB_2} \frac{\sin(ma)\sin(ma)}{2\sin(ma)\cos(ma)} = \frac{1}{2}\operatorname{tg}(ma)\left(\frac{1}{MA_2} - \frac{1}{MB_2}\right).$$

Or

$$MR = MA_2 \operatorname{cotg}(am), \quad MR' = MB_2 \operatorname{cotg}(am).$$

En remarquant que les produits $MR.MR'$ et $MA_2.MB_2$ sont de signes contraires, on a donc

$$\frac{2}{\rho} = \frac{1}{MR} + \frac{1}{MR'}.$$

Soient μ le centre de courbure au point M ; N_a le point de rencontre de la normale en M avec l'axe FF'; F_1 et S les points d'intersection de MF' avec les perpendiculaires à la normale menées par les points F et N_a. On a

$$(MSF_1F') = (T_aN_aFF') = -1 = (M\mu RR').$$

Les droites $S\mu$, F_1R, $F'R'$ sont donc concourantes. Par suite la droite $S\mu$ est normale à MF' (construction connue).

11. Soient ABC un triangle inscrit à une conique Σ; A'B'C le triangle formé par les tangentes a', b', c' en A, B, C. On a (9)

$$\rho_A = \frac{AC'.AB'}{B'C'} \frac{\sin(bc)}{\sin(a'b)\sin(a'c)}, \quad \rho_B = \frac{BA'.BC'}{C'A'} \frac{\sin(ca)}{\sin(b'a)\sin(b'c)},$$

$$\rho_C = \frac{CA'.CB'}{A'B'} \frac{\sin(ab)}{\sin(c'a)\sin(c'b)}.$$

Donc

$$\rho_A\rho_B\rho_C = \frac{AC'.AB'.BA'.BC'.CA'.CB'}{B'C'.C'A'.A'B'} \times$$
$$\frac{\sin(bc)\sin(ca)\sin(ab)}{\sin(a'b)\sin(a'c)\sin(b'a)\sin(b'c)\sin(c'a)\sin(c'b)}.$$

Mais on a

$$\frac{AC'.BC'}{\sin(a'c)\sin(b'c)} = \frac{\overline{AB}^2}{\sin^2(a'b')}, \quad \frac{BA'.CA'}{\sin(b'a)\sin(c'a)} = \frac{\overline{BC}^2}{\sin^2(bc)},$$
$$\frac{CB'.AB'}{\sin(c'b)\sin(a'b)} = \frac{\overline{CA}^2}{\sin^2(c'a')}.$$

Donc

$$\rho_A\rho_B\rho_C = \frac{\overline{AB}^2.\overline{BC}^2.\overline{CA}^2}{\sin^2(a'b')\sin^2(b'c')\sin^2(c'a')} \cdot \frac{\sin(bc)\sin(ca)\sin(ab)}{B'C'.C'A'.A'B'}.$$

En tenant compte des égalités

$$AB.BC\sin(ca) = 2ABC, \ldots; \quad \sin(a'b') = \frac{A'B'}{2R'}, \ldots$$
$$A'B'.B'C'.C'A' = 4R'.A'B'C',$$

on obtient

$$\rho_A\rho_B\rho_C = \left(2R'\frac{ABC}{A'B'C'}\right)^3.$$

12. Soient m, m_1, a_1, b_1 les tangentes aux points M, M', A, B. On projette du point mm_1 la section de ces droites par une tangente quelconque de la conique Σ; on obtient le faisceau de droites $(m, m_1\ a', b')$, et l'on a

$$(MA'M'B') = (ma'm_1b').$$

On tire de cette égalité

$$\lim \frac{MM'}{\sin(mm_1)} = \lim \frac{M'A'.MB'}{A'B'} \frac{\sin(a'b')}{\sin(m_1a)\sin(mb')},$$

ou

$$\rho = \frac{MA_1.MB_1}{A_1B_1} \frac{\sin(a_2b_2)}{\sin(ma_2)\sin(mb_2)}.$$

a_2 et b_2 sont les droites qui projettent du point M les intersections d'une tangente quelconque de la conique avec les tangentes aux points A et B.

Des formules (1) et (9) on tire

$$\frac{MA_2.MB_2}{A_2B_2} = \frac{1}{2} \frac{MA_1.MB_1}{A_1B_1}.$$

Par suite on a aussi

$$\rho = 2\frac{MA_2.MB_2}{A_2B_2} \frac{\sin(a_2b_2)}{\sin(ma_2)\sin(mb_2)}.$$

Les tangentes aux points M, M', A, B déterminent sur une tangente d à la conique Σ la ponctuelle $M_3M_3'A_3B_3$, et l'on a

$$(MA'M'B') = (M_3A_3M_3'B_3).$$

Si S désigne le pôle de la corde MM', on a

$$M_3M_3' : \sin(mm_1) = SM_3' : \sin(md).$$

On déduit de ces deux dernières relations

$$\lim \frac{MM'}{\sin(mm_1)} = \lim \frac{SM_3'}{\sin(md)} \frac{A_3B_3}{M_3'A_3.M_3B_3} \frac{M'A'.MB'}{A'B'},$$

et par suite

$$\rho = \frac{MM_s}{\sin(md)} \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} \frac{A_3B_3}{MA_3 . MB_3}.$$

§ 2.

13. Soient M et M′ deux points infiniment voisins d'une cubique gauche Σ; A, B, s deux points et une sécante quelconques de cette courbe, m la tangente en M; μ, μ', α, β, les plans mM, mM′, mA, mB; A′, B′ les traces de MM′ sur les plans sA, sB; on a

$$s(\text{MAM}'\text{B}) = m(\text{MAM}'\text{B}) \quad \text{ou} \quad (\text{MA}'\text{M}'\text{B}') = (\mu\alpha\mu'\beta).$$

On tire de cette dernière égalité

$$\lim \frac{MM'}{\sin(\mu\mu')} = \lim \frac{M'A' . MB'}{A'B'} \frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu'\alpha)\sin(\mu\beta)},$$

ou

$$\mathfrak{T} = \frac{1}{3} \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} \frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu\alpha)\sin(\mu\beta)}.$$

$\mathfrak{T}$ est le rayon de torsion de la cubique gauche Σ, au point M, A_1, B_1 les traces de m sur les plans sA, sB. Les droites m et s sont des directrices d'un hyperboloïde circonscrit à la cubique gauche; les droites AA_1 et BB_1 sont des génératrices de cet hyperboloïde. La courbure totale de cet hyperboloïde au point M est donnée par la formule (*)

$$R_1R_2 = -\frac{\overline{MA_1}^2 . \overline{MB_1}^2}{\overline{A_1B_1}^2} \frac{\sin^2(\alpha\beta)}{\sin^2(\alpha\mu)\sin^2(\beta\mu)}.$$

(*) Servais, *La courbure et la torsion dans la collinéation et la réciprocité*. (Mém. de l'Acad. roy. de Belgique, 1898; *Mathesis*, supplément, 1898, formule 47.)

Par suite,

$$R_1R_2 = -9\mathfrak{T}^2.$$

Ainsi, *si un hyperboloïde circonscrit à une cubique gauche a pour génératrice la tangente en un point* M *de la courbe, en ce point la courbure totale de l'hyperboloïde et la torsion de la cubique sont liées par la relation*

$$R_1R_2 = -9\mathfrak{T}^2 \text{ (*)}.$$

14. Les plans osculateurs aux points M′, A, B déterminent sur m les points M'_2, A_2, B_2, et l'on a

$$(MA_2M'_2B_2) = (\mu\alpha\mu'\beta).$$

On tire de cette égalité

$$\lim \frac{MM'_2}{\sin(\mu\mu')} = \lim \frac{M'_2A_2 . MB_2}{A_2B_2} \frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu'\alpha)\sin(\mu\beta)},$$

ou

$$\mathfrak{T} = \frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2} \frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu\alpha)\sin(\mu\beta)}.$$

15. Les deux formules donnant la valeur de $\mathfrak{T}$ (nᵒˢ 13, 14) montrent que l'on a

$$\frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} = 3\frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2}.$$

Ainsi, *si l'on projette d'une sécante quelconque de la cubique gauche* Σ *les points* A *et* B *de cette courbe, en* A_1, B_1 *sur la*

(*) On peut la déduire de la formule de Bonnet (Darboux, *Théorie des surfaces*, nº 511) et de la formule donnant la torsion d'une asymptotique, nº 512.

tangente m *au point* M, *et si l'on prend les traces* A_2, B_2 *de* m *sur les plans osculateurs en* A *et* B, *on a la relation*

$$\frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} = 3\,\frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2}.$$

16. Soient C un point quelconque de la cubique Σ, m' la sécante MM', a', b' les traces respectives des plans MCA et MCB sur le plan mm'; on a

$$(MA'M'B') = (ma'm'b').$$

On tire de cette égalité

$$\lim \frac{MM'}{\sin (mm')} = \lim \frac{M'A' . MB'}{A'B'}\ \frac{\sin (a'b')}{\sin (m'a') \sin (mb')},$$

ou

$$\rho = \frac{1}{2}\ \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1}\ \frac{\sin (ab)}{\sin (ma) \sin (mb)}.$$

ρ est le rayon de courbure de la cubique gauche Σ au point M, a, b les traces des plans MCA, MCB sur le plan osculateur au point M; la signification de A_1, B_1 est donnée au numéro 13.

17. L'égalité établie au numéro 15 montre que l'on a aussi

$$\rho = \frac{3}{2}\ \frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2}\ \frac{\sin (ab)}{\sin (ma) \sin (mb)}.$$

Cette dernière relation peut aussi se déduire de

$$(MA_2M_2B_2) = (ma'm'b').$$

18. Si l'on suppose (n° 13) les plans α, β rectangulaires et également inclinés sur μ, la sécante s choisie de telle sorte

que le point B_1 soit à l'infini, la formule donnant la torsion devient

$$\mathfrak{T} = \frac{2}{3} MA_1.$$

Ainsi, *par la tangente* m *au point* M *à la cubique gauche* Σ *on mène deux plans rectangulaires, également inclinés sur le plan osculateur en* M, *et rencontrant la courbe* Σ *aux points* A *et* B. *La parallèle menée par* B *à la tangente* m *détermine un hyperboloïde circonscrit à la cubique. Le plan tangent en* A *à cet hyperboloïde coupe* m *en un point* A_1 *tel que*

$$\mathfrak{T} = \frac{2}{3} MA_1.$$

19. Si l'on suppose (n° 16) les droites *a*, *b* rectangulaires et également inclinées sur *m*; la sécante *s* choisie de telle sorte que le point B_1 soit à l'infini, la formule donnant la courbure devient

$$\rho = MA_1.$$

Ainsi, *par le point* M *de la cubique gauche, on mène dans le plan osculateur en ce point deux droites rectangulaires* a, b *également inclinées sur la tangente* m; C *étant un point quelconque de* Σ, *les plans* aC, bC *coupent la courbe respectivement en* A *et* B. *La parallèle menée par* B *à la tangente* m *détermine un hyperboloïde circonscrit à la cubique; le plan tangent en* A *à cet hyperboloïde coupe* m *en un point* A_1 *tel que*

$$\rho = MA_1.$$

20. On suppose le point B (16) dans le plan diamétral passant par *m* et les points B et C coïncidents. Le plan osculateur au point B est parallèle à la tangente *m* et le point B_2 est à l'infini; la trace *b'* de ce plan sur le plan μ est tangente à la conique (μ) inscrite dans la développable osculatrice à la

cubique gauche et située dans le plan μ; son point de contact B' situé sur la tangente BC à la cubique est diamétralement opposé à M sur la conique (μ) et la droite BM est un diamètre de cette conique. On a (17)

$$\rho = \frac{3}{2} MA_2 \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)}.$$

La droite a coupe la conique (μ) en un point A' et la tangente en A' à cette conique coupe m en A'_2; on a (9) pour le rayon de courbure ρ' de la conique (μ) en M

$$\rho' = MA'_2 \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)}.$$

Par suite,

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{3}{2}\frac{MA_2}{MA'_2}.$$

Le point P $\equiv$ (ab') est le pôle du plan MBA relativement à la cubique; la droite PA_2, trace du plan osculateur en A, sur le plan μ, est donc tangente à la conique (μ). Cela étant, on démontre aisément que le rapport $MA_2 : MA'_2$ est égal à $\frac{1}{2}$. En effet, si A' parcourt la conique (μ), les ponctuelles décrites par A_2 et A'_2 sont projectives; en supposant A' successivement en M et B' on trouve pour points doubles le point M et le point à l'infini sur m. Par suite, $MA_2 : MA'_2 = c^{te}$. On détermine cette constante en plaçant le point A' sur le diamètre de (μ) parallèle à m. On a pour cette position spéciale, O désignant le centre de (μ),

$$B'P = 2OA', \qquad B'P \cdot MA_2 = a'^2, \qquad MA'_2 = a'.$$

Donc

$$MA_2 : MA'_2 = \frac{1}{2}.$$

Ainsi, *en un point* M *d'une cubique gauche le rayon de courbure* ρ *de la courbe et le rayon de courbure* ρ' *de la conique* (μ) *inscrite dans la développable osculatrice à la cubique sont liés par la relation*

$$\rho : \rho' = \frac{3}{4}.$$

C'est un cas particulier d'un théorème de Bonnet.

21. La formule (n° 16),

$$\rho = \frac{1}{2} \frac{MA_1 . MB_1}{A_1B_1} \frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)},$$

peut s'écrire

$$2\rho = \frac{B_1M}{A_1B_1}\left[A_1M \operatorname{cotg}(bm) - A_1M \operatorname{cotg}(am)\right].$$

Si l'on désigne par A_2 et B_2 les points d'intersection de la normale principale au point M avec les perpendiculaires abaissées du point A_1 sur les droites a et b, l'égalité précédente devient

$$2\rho = \frac{B_1M . B_2A_2}{A_1B_1}.$$

On a donc la propriété suivante : *Par la tangente* m *au point* M *à la cubique gauche* Σ *on fait passer un hyperboloïde circonscrit à la courbe ; les plans tangents à cet hyperboloïde en deux points* A *et* B *de* Σ *coupent* m *aux points* A_1 *et* B_1. C *étant un point de la cubique, les plans* MCA, MCB *déterminent sur le plan osculateur en* M *les droites* a, b. *Les perpendiculaires abaissées du point* A_1 *sur ces droites coupent la normale principale à la courbe en* M, *aux points* A_2, B_2. *Cela étant, le rayon de courbure en* M *est donné par la formule*

$$2\rho = \frac{B_1M . B_2A_2}{A_1B_1}.$$

Remarque. — Les perpendiculaires abaissées du point B_1 sur les droites *a*, *b* coupent la normale principale en A_4 et B_4, et l'on a

$$2\rho = \frac{A_1M \, . \, A_4B_4}{B_1A_1}.$$

Par suite,

$$A_1M \, . \, A_4B_4 + B_1M \, . \, B_3A_3 = 0.$$

22. L'hyperboloïde considéré a une génératrice semi-sécante de Σ parallèle à *m;* si le point B est le point d'appui de cette génératrice sur la cubique, le point B_1 est à l'infini et la propriété précédente donne

$$2\rho = A_3B_3.$$

Ainsi, *soient* A, B, C *trois points quelconques d'une cubique gauche* Σ *tangente en* M *à la droite* m. *La parallèle menée par* B *à* m *détermine un hyperboloïde circonscrit à* Σ. *Le plan tangent en* A *à cet hyperboloïde coupe* m *en* A_1 ; *les plans* MCA *et* MCB *coupent le plan osculateur en* M *suivant les droites* a *et* b. *Les perpendiculaires abaissées du point* A_1 *sur ces droites déterminent sur la normale principale à la courbe en* M *un segment égal au diamètre de courbure de la courbe* Σ *en* M.

23. Les développements (n° 21) appliqués à la formule donnée (n° 17) conduisent de même au théorème suivant :

Soient A, B, C *trois points quelconques d'une cubique gauche* Σ *tangente en* M *à la droite* m ; A_2, B_2 *les traces de* m *sur les plans osculateurs à la courbe en* A *et* B ; a *et* b *celles des plans* MCA, MCB *sur le plan osculateur en* M. *Les perpendiculaires abaissées du point* A_2 *sur ces droites* a *et* b *coupent la normale principale à la courbe en* M, *aux points* A_3, B_3. *Cela étant, le rayon de courbure de la courbe* Σ *au point* M *est donné par la formule*

$$\rho = \frac{3}{2} \, \frac{B_2M \, . \, B_3A_3}{A_2B_2}.$$

REMARQUE. — Les perpendiculaires abaissées du point B_2 sur les droites *a* et *b* coupent la normale principale en A_6 et B_6, et l'on a

$$\rho = \frac{5}{2} \frac{A_2M \cdot A_6B_6}{B_2A_2}.$$

Par suite,

$$A_2M \cdot A_6B_6 + B_2M \cdot B_5A_5 = 0.$$

24. Si le point B est choisi dans le plan diamétral passant par la tangente *m*; le point B_2 est à l'infini, la propriété précédente donne

$$\rho = \frac{5}{2} A_5B_5.$$

25. Soient E, F les deux points de la cubique Σ où les plans osculateurs ε et φ sont parallèles; *e* et *f* les tangentes en ces points, *a* la droite menée par E parallèlement à *f*; *a'* la parallèle menée par F à *e*; B un point quelconque de la courbe Σ; *b* et *b'* les traces du plan EFB sur les plans ε et φ; B_2 et B'_2 les traces de *e* et *f* sur le plan osculateur en B. Si dans la détermination du rayon de courbure au point E on suppose les points A et C confondus en F on a

$$\rho_E = \frac{5}{2} EB_2 \frac{\sin(ab)}{\sin(ea)\sin(eb)}.$$

De même

$$\rho_F = \frac{3}{2} FB'_2 \frac{\sin(a'b')}{\sin(fa')\sin(fb')}.$$

Mais

$$(a'b') = (eb), \quad (ab) = (fb'), \quad (ea) = (a'f) = (ef)$$

Par suite,

$$4\rho_E\rho_F \sin^2(ef) = -9EB_2 \cdot FB'_2.$$

Ainsi, *soient* E *et* F *les points de la cubique* Σ *où les plans osculateurs sont parallèles;* B_2 *et* B'_2 *les points d'intersection des tangentes* e *et* f *avec le plan osculateur en un point quelconque* B *de* Σ, *les rayons de courbure en* E *et* F *sont liés par la relation*

$$4\rho_E\rho_F \sin^2(ef) = -9EB_2FB'_2.$$

26. Soient M et A deux points d'une parabole gauche; B le point unique à l'infini de la courbe. Si dans la détermination du rayon de courbure au point M on suppose A et C coïncidents, on a (formule n° 17)

$$\rho_M = \frac{3}{2}MA_2\frac{\sin(ab)}{\sin(ma)\sin(mb)}.$$

La droite a joint le point M à la trace M_2 de la tangente en A sur le plan μ osculateur en M; la droite $b \equiv (\mu, MAB)$ coupe l'intersection A_2M_2 des plans osculateurs en M et A au pôle du plan MAB; MAB étant un plan diamétral, son pôle est à l'infini et la droite b est parallèle à A_2M_2. Ainsi les angles (ab), (ma), (mb) sont ceux du triangle MA_2M_2. On a donc

$$\rho_M = \frac{3}{2}\overline{MA_2}^3\frac{\sin(ab)\,MM_2\,.\,A_2M_2}{\sin(ma)\sin(mb)\,MM_2AM_2\,.\,\overline{M_2A_2}^2} = \frac{3}{2}\frac{\overline{MA_2}^3}{A_2M_2\,.\,h_M}$$

h_M étant la distance du point M à la droite A_2M_2. De même

$$\rho_A = \frac{3}{2}\frac{\overline{AM_2}^3}{A_2M_2\,.\,h_A}.$$

Donc

$$\rho_M : \rho_A = \frac{\overline{MA_2}^3}{h_M} : \frac{\overline{AM_2}^3}{h_A}.$$

Ainsi, *soient* m, a, μ, α *les tangentes et les plans osculateurs*

en deux points M *et* A *d'une parabole gauche;* M_2 *et* A_2 *les points* (m, α) *et* (a, μ); h_M *et* h_A *les distances des points* M *et* A *à l'intersection* A_2M_2 *des plans osculateurs* μ *et* α; *les rayons de courbure en ces points* M *et* A *sont liés par la relation*

$$\rho_M : \rho_A = \frac{\overline{MA_2}^3}{h_M} : \frac{\overline{AM_2}^3}{h_A}.$$

27. Les points E et F (25) sont diamétralement opposés sur l'hyperboloïde circonscrit à la cubique Σ et passant par les tangentes en ces points. Les courbures totales en ces deux points sont donc égales, et par suite (13) les torsions de la cubique Σ aux points E et F sont aussi égales. Ainsi, *les torsions de la cubique gauche* Σ *aux points de contact des plans osculateurs parallèles sont égales.*

28. Soit MA_2AM_2 le quadrilatère gauche formé par les tangentes MA_2 et AM_2 en deux points quelconques M et A de la cubique gauche Σ et par les droites associées MM_2 et AA_2. Ce quadrilatère est situé sur un hyperboloïde circonscrit à la courbe. En désignant par μ, α les plans osculateurs A_2MM_2, A_2AM_2 aux points M et A; par σ le plan MA_2A, les courbures totales de l'hyperboloïde aux points M, A_2, A sont liées par les relations

$$(R_1R_2)_M \,.\, (R_1R_2)_{A_2} \sin^4(\mu\sigma) = \overline{MA_2}^4$$
$$(R_1R_2)_A \,.\, (R_1R_2)_{A_2} \sin^4(\alpha\sigma) = \overline{AA_2}^4.$$

On en déduit en tenant compte des égalités (13)

$$(R_1R_2)_M = -36\,\mathfrak{T}_M^2, \qquad (R_1R_2)_A = -36\,\mathfrak{T}_A^2,$$
$$\frac{\mathfrak{T}_M}{\mathfrak{T}_A}\,\frac{\sin^2(\mu\sigma)}{\sin^2(\alpha\sigma)} = \frac{\overline{MA_2}^2}{\overline{AA_2}^2}.$$

Ainsi, *si* A_2 *est la trace de la tangente en* M *à la cubique* Σ,

sur le plan osculateur en A, *les torsions en ces deux points sont liées par la relation*

$$\frac{\mathfrak{T}_M}{\mathfrak{T}_A}\frac{\sin^2(\mu\sigma)}{\sin^2(\alpha\sigma)}=\frac{\overline{MA_2}^2}{\overline{AA_2}^2}.$$

α et μ sont les plans osculateurs en A *et* M, *σ le plan* AMA_1.

29. Soient μ, μ_1, α_1, β_1 les plans osculateurs aux points M, M′, A, B; on projette de la droite $\mu\mu_1$ la section de ces plans par un axe quelconque de la cubique gauche Σ, on obtient le faisceau de plans $(\mu\mu_1\alpha'\beta')$ et l'on a

$$(MA'M'B')=(\mu\alpha'\mu'\beta').$$

On tire de cette égalité

$$\lim\frac{MM'}{\sin(\mu\mu_1)}=\lim\frac{M'A'.MB'}{A'B'}\frac{\sin(\alpha'\beta')}{\sin(\mu_1\alpha')\sin(\mu\beta')},$$

ou

$$\mathfrak{T}=\frac{MA_1.MB_1}{A_1B_1}\frac{\sin(\alpha_2\beta_2)}{\sin(\mu\alpha_2)\sin(\mu\beta_2)}.$$

α_2 et β_2 sont les plans qui projettent de la tangente m les traces d'un axe quelconque t de la cubique sur les plans osculateurs aux points A et B.

30. Les formules donnant la valeur de $\mathfrak{T}$ (nos 13, 29) montrent que l'on a

$$\frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu\alpha)\sin(\mu\beta)}=3\frac{\sin(\alpha_2\beta_2)}{\sin(\mu\alpha_2)\sin(\mu\beta_2)}.$$

Ainsi, *soient* α, β, α_2, β_2 *les plans projetant de la tangente en* M *à la cubique* Σ *les points* A *et* B *de la courbe et les traces*

d'un axe quelconque t *de* Σ, *sur les plans osculateurs en ces points*, μ *étant le plan osculateur en* M, *on a la relation*

$$\frac{\sin(\alpha\beta)}{\sin(\mu\alpha)\sin(\mu\beta)} = 3\frac{\sin(\alpha_2\beta_2)}{\sin(\mu\alpha_2)\sin(\mu\beta_2)}.$$

31. — Il résulte de la formule (n° 14) et de la précédente que l'on a

$$\mathfrak{T} = 3\frac{MA_2 . MB_2}{A_2B_2}\frac{\sin(\alpha_2\beta_2)}{\sin(\mu\alpha_2)\sin(\mu\beta_2)}.$$

La tangente *m* et l'axe *t* déterminent un hyperboloïde inscrit dans la développable osculatrice à Σ; les plans tangents aux points A_2 et B_2 à cet hyperboloïde sont α_2 et β_2; on a donc pour la courbure totale au point M

$$R_1R_2 = -\frac{\overline{MA}_2^2 . \overline{MB}_2^2}{\overline{A_2B}_2^2}\frac{\sin^2(\alpha_2\beta_2)}{\sin^2(\mu\alpha_2)\sin^2(\mu\beta_2)}.$$

Par suite,

$$9R_1R_2 = -\mathfrak{T}^2.$$

Ainsi, *si un hyperboloïde inscrit dans la développable osculatrice à une cubique gauche a pour génératrice la tangente en un point* M *de la courbe, en ce point la courbure totale de l'hyperboloïde et la torsion de la cubique sont liées par la relation*

$$9R_1R_2 = -\mathfrak{T}^2.$$

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LA SEXUALITÉ DES SPORES

CHEZ

LES MOUSSES DIOÏQUES

PAR

Élie MARCHAL

CONSERVATEUR HONORAIRE DU JARDIN BOTANIQUE DE L'ÉTAT

ET

Émile MARCHAL

PROFESSEUR A L'INSTITUT AGRICOLE DE L'ÉTAT A GEMBLOUX

DEVISE :

Les sciences, sans bornes comme la nature, s'accroissent à l'infini par les travaux des générations successives (LAPLACE, Exp. V, 5).

Mémoire couronné par la Classe des sciences, dans la séance du 15 décembre 1905.

Mémoire présenté en réponse à la question suivante :

Il existe un assez grand nombre de végétaux dioïques (divers Œdogonium, *les Muscinées dioïques, etc.), chez lesquels un même œuf donne naissance, par suite de division, à plusieurs individus. On demande des recherches expérimentales sur la question de savoir si ces individus sont toujours nécessairement du même sexe.* (6e question du programme de 1905 des concours de l'Académie royale de Belgique.)

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LA SEXUALITÉ DES SPORES

CHEZ

LES MOUSSES DIOÏQUES

INTRODUCTION

Il faut remonter à plus d'un siècle en arrière pour constater l'existence, chez les bryologues, de notions précises et exactes sur la sexualité des Mousses.

C'est le célèbre J. Hedwig (1) qui, le premier, en 1782, a distingué les organes reproducteurs de ces végétaux et en a précisé les fonctions.

---

(1) J. Hedwig, *Fundamentum historiae Muscorum*. Lipsiae, 1782.

Les diverses particularités de leur position relative avaient déjà fixé son attention et, par analogie avec les plantes supérieures, il avait divisé les Mousses en hermaphrodites, monoïques et dioïques.

Ces groupements, maintenus jusqu'ici, ont toujours fourni de précieux éléments à la Systématique.

Depuis lors, l'attention des physiologistes s'est également portée vers l'étude de l'appareil reproducteur, et, dans la seconde moitié du siècle dernier, de remarquables travaux sont venus nous révéler les particularités et les adaptations si diverses des organes des deux sexes, chez les Mousses.

Toutefois, d'importantes lacunes existent encore dans nos connaissances sur la sexualité, notamment en ce qui concerne les espèces dioïques.

C'est ainsi qu'on ignore actuellement si la descendance d'une capsule unique de mousse dioïque est constituée d'individus tous de même sexe ou de sexe différent.

D'autre part, dans la plupart des traités généraux sur la matière, on déclare que les bourgeons multiples provenant de la germination d'une spore unique de mousse dioïque sont, les uns mâles, les autres femelles.

C'est ainsi que Limpricht (1) s'exprime comme suit :

« ... auch bei den zweihaüsigen Arten, werden beiderlei Geschlechter auf derselben Protonema angelegt. »

Ruhland (2) est plus affirmatif encore et dit :

« In allen Fällen der Dioëcie, beide Geschlechter neben einander demselben Protonema entspringen. »

---

(1) K.-G. Limpricht, *Die Laubmoose Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz in Rabenhorts Kryptogamenflora*. Leipzig, 1890, 37.

(2) W. Ruhland in Engler und Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, I. 3, p. 210.

Toutefois cette manière de voir ne paraît pas reposer sur l'expérimentation, mais bien sur l'observation de la continuité organique. Or, on sait combien cette méthode est délicate et expose à de fâcheuses méprises.

D'essais de cultures tendant à suivre l'évolution d'une mousse dioïque, depuis la spore germante jusqu'à la fructification nouvelle, il n'est de trace nulle part, à notre connaissance, dans la littérature du sujet.

On n'y trouve pas davantage d'indications précises sur la sexualité du protonéma.

Le protonéma primaire est-il le siège de la différenciation sexuelle des bourgeons, ou bien ne fait-il que transmettre à ces derniers l'induction de la spore?

Le protonéma secondaire, d'origine végétative, présente-t-il, au point de vue de la sexualité, les mêmes propriétés que le protonéma de spore dont il se rapproche si étroitement, comme Müller-Thürgau (1) l'a démontré, sous tous les autres rapports?

Enfin, que doit-on penser de l'opinion émise par Schimper (2) et d'autres bryologues, et d'après laquelle il pourrait exister une véritable transmutation des sexes chez certaines espèces qualifiées cependant de dioïques et qui montreraient des fleurs femelles sur des innovations de tiges ayant porté, l'année précédente, des anthéridies?

Tels sont les faits importants dont la connaissance manque à l'heure actuelle pour que l'on puisse se former une conception exacte et complète de l'évolution d'une mousse dioïque et dont l'étude, par la méthode expérimentale, fait l'objet du présent mémoire.

---

(1) Müller-Thürgau, *Die Sporenvorkeime und Zwergvorkeime der Laubmoose. Arb. d. bot. Inst. in Würzburg*, Bd I, Heft 4. Leipzig, 1874.

(2) Ph. Schimper, *Bryologia europaea*. Stuttgart, 1836-1855.

Mais la réponse à ces questions a une portée qui dépasse les limites de la bryologie.

Elle est à même, en effet, de contribuer à la solution de ce problème intéressant de biologie générale :

Chez les végétaux dioïques, où un œuf fécondé unique donne naissance par division à plusieurs individus, ces derniers sont-ils de même sexe ou de sexe différent?

CHAPITRE PREMIER.

CARACTÈRES SEXUELS DE LA DESCENDANCE DES SPORES D'UNE MÊME CAPSULE.

La première question qui s'offrait à nos investigations était la suivante :

Les spores d'une même capsule de mousse dioïque engendrent-elles des individus de même sexe ou de sexe différent ?

Dans l'établissement des expériences destinées à résoudre cette question, il convenait tout d'abord d'effectuer une sélection rationnelle des espèces pouvant être mises en œuvre.

Choix des sujets d'expériences.

Diverses considérations devaient guider dans ce choix.

1° L'absolue dioëcie de l'espèce considérée.

A ce point de vue, il était de première nécessité d'exclure les espèces chez lesquelles la dioëcie n'est pas rigoureusement admise par tous les observateurs.

2° La rapidité de développement et la précocité.

Il y a, en effet, de grands avantages à faire porter des recherches de ce genre sur des espèces à développement rapide, produisant leurs organes sexuels de bonne heure.

Non seulement ces espèces précoces livrent plus vite des résultats, ce qui permet de multiplier les essais, mais elles conviennent mieux en ce sens que, produisant en moins de temps des gazonnements compacts, elles se laissent moins facilement envahir par les algues et les champignons.

C'est pourquoi nous avons écarté de nos essais les mousses pleurocarpes et même, parmi les acrocarpes dioïques, un grand nombre de formes qui exigent pour évoluer complètement plus d'une année de végétation.

Il en est également ainsi de la presque totalité des Hépatiques qui évoluent très lentement et qu'il est impossible de suivre en culture pure, pendant plusieurs années, jusqu'à l'obtention de sporogones mûrs.

3° La possibilité de la culture.

Beaucoup de mousses, notamment parmi les espèces corticoles, rupicoles et aquatiques, sont d'une culture très difficile, sinon impossible.

En revanche, un petit nombre d'espèces terrestres, parmi les types ubiquistes, se plient mieux aux conditions artificielles qui leur sont imposées dans les expériences, se développent et même fructifient normalement.

Ces diverses exigences réduisaient à un très petit nombre les espèces adéquates aux conditions de nos expériences.

Après de nombreux essais préliminaires, nous nous sommes arrêtés aux espèces suivantes : *Barbula unguiculata* Hedw.; *Bryum argentum* L. et *Ceratodon purpureus* Brid.

Technique des cultures.

Pour répondre rigoureusement à la question posée, les semis devaient réaliser une véritable culture pure de spores d'une capsule isolée, et satisfaire aux deux exigences suivantes :

1° Être établis exclusivement à l'aide de spores d'une capsule unique.

2° Rester, dans la suite, indemnes de tout apport de germes de la même espèce de mousse et de plus, autant que possible, de germes d'algues et de champignons.

Voici le mode opératoire suivi :

Les capsules des trois espèces précitées étaient prélevées au moment où, par leurs caractères extérieurs (dimensions, couleur), elles témoignaient de l'état de maturité des spores, mais avant la déhiscence.

La capsule choisie était détachée avec un fragment de son pédicelle, qui devait servir à la manipuler.

Saisie, par cet appendice, au moyen d'une pince stérilisée, elle était immergée et agitée successivement dans plusieurs verres de montre contenant de l'eau stérilisée pour la débarrasser de tous les germes qui auraient pu adhérer à son enveloppe.

Un examen microscopique soigné permettait de vérifier si ce résultat avait été atteint.

La capsule était ensuite écrasée à l'aide d'une pince stérilisée, et le contenu en était délayé dans une capsule de verre avec de la solution minérale nutritive.

Le liquide nutritif suivant nous a fourni d'excellents résultats.

Eau distillée.	1000
Nitrate d'ammoniaque.	1
Sulfate de potasse	0 5
Sulfate de magnésie	0.5
Sulfate de chaux	0.5
Phosphate d'ammoniaque. . . .	0.5
Sulfate de fer	0.01

Potasse caustique à 10 % : quelques gouttes.

Dans quelques essais, la germination s'est effectuée en cristallisoirs de Petri, sur terre arrosée de solution minérale.

Les jeunes semis ont été maintenus à une température voisine de 18° et à la lumière diffuse.

Ces conditions de lumière étaient réalisées par une sorte d'armoire rectangulaire à panneaux de verre, placée dans l'embrasure d'une fenêtre orientée vers le nord.

Les cristallisoirs et les cultures en général y étaient disposés sur des étages également en verre.

On obtenait ainsi le maximum de lumière diffuse, en évitant les rayons directs du soleil, dont l'action calorifique et lumineuse très intense est très nuisible, voire même mortelle aux jeunes protonémas.

Après la germination, les protonémas obtenus en milieu liquide ont été transférés à la surface de petits pots de 5 centimètres de diamètre (godets des jardiniers), contenant une terre de composition variable, adaptée aux exigences de l'espèce considérée.

Les pots et leur contenu étaient au préalable soigneusement stérilisés à l'autoclave à 120° pendant une heure au moins.

Pour assurer la reprise, les cultures étaient maintenues en atmosphère saturée, sous cloche, pendant quelques jours.

Dans la suite, elles étaient disposées dans des couches orientées au nord et abritées en arrière et latéralement contre l'action directe du soleil par une palissade en planches de 3 mètres de haut.

L'aire des couches était formée de cendres recouvertes de sable stérilisé au four.

Des arrosements copieux, à l'aide d'eau stérilisée, maintenaient dans ces couches un état hygrométrique voisin de la saturation. L'air y était renouvelé par une faible ouverture des châssis pendant la nuit.

Les cultures étaient périodiquement arrosées à l'eau stérilisée.

Ainsi traitées, la plupart des cultures demeurèrent pures; un certain nombre furent partiellement envahies par des algues inférieures qui forment, à la surface des pots, une couche glaireuse nuisible au développement des protonémas.

Mais beaucoup plus désastreuse est l'apparition de certaines mucédinées, parmi lesquelles la plus fréquente est une espèce du genre *Verticillium*, que nous ferons connaître ailleurs.

Le champignon attaque les jeunes protonémas et même les tiges feuillées qui, sous son action, meurent et se dessèchent ou pourrissent suivant l'état d'humidité de l'atmosphère ambiante.

Lorsque l'attaque du parasite n'est encore que très localisée, nous avons pu conjurer un envahissement général et la dispersion des spores en cautérisant les parties attaquées à l'aide d'alcool concentré.

Mais lorsque le champignon a pris possession d'une grande partie de la culture, celle-ci est condamnée, et il vaut mieux la détruire.

Quant au danger de voir des contaminations s'effectuer entre mousses de même espèce cultivées côte à côte. en l'absence d'individus présentant des capsules, il ne peut exister que pour les formes donnant naissance à des propagules.

Tel est le cas du *Bryum argenteum*, qui produit des gemmes [1] en abondance et dont la dissémination, notamment en air sec, est très facile.

Aussi les cultures de cette espèce étaient-elles soigneusement isolées. Indépendamment des cultures sur terre en pots, on a effectué des essais en prenant pour substratum, le sable, la tourbe, la moelle de sureau, les fragments de poteries, etc., imprégnés de solution nutritive. Ces diverses particularités et les autres modifications éventuelles de la technique, que nous venons de résumer, seront indiquées dans la relation détaillée qui va suivre de nos séries de cultures.

Dans cet exposé, nous n'indiquerons pas par le menu,

---

(1) Nous désignons sous cette dénomination des sortes de propagules que Correns appelle *Brutknospen*, dans son important ouvrage : *Untersuchungen über die Vermehrung der Laubmoosen*, p. 175.

toutes les expériences établies pour résoudre le problème posé.

Nous nous bornerons à extraire de notre registre d'expériences, le compte rendu de quelques-unes des cultures les plus démonstratives.

Cultures de Ceratodon purpureus.

Cultures 43 à 55 (1).

Le 30 mars 1904, on sème séparément, avec les précautions ci-dessus indiquées, les spores de treize capsules de *Ceratodon purpureus* récoltées sur la crête d'un mur.

Le deuxième jour, on constate un accroissement en diamètre des spores. Le troisième, le contenu cellulaire s'éclaircit, par suite de la digestion progressive des gouttelettes huileuses; le protoplasme recouvert par l'endospore commence à faire hernie au dehors.

A ce stade, on trouve dans la spore de l'amidon transitoire; l'extrémité du boyau germinatif en est encore privée.

Le quatrième jour, les filaments sont très apparents et il est probable que l'assimilation chlorophyllienne s'y effectue déjà; le contenu s'enrichit de plus en plus d'amidon.

Le cinquième jour, les filaments montrent une première cloison et, les jours suivants, continuant à s'allonger, ils se ramifient bientôt.

Le 3 juin, les protonémas des treize capsules sont transplantés en godets remplis de la terre du mur qui nourrissait la mousse mère, additionnée d'un peu de sable pour en tempérer la compacité.

Chaque culture est sous cloche, à l'exposition du nord.

---

(1) Les numéros correspondent à ceux de notre registre d'expériences.

La reprise se fait normalement et les protonémas s'étendent rapidement, mais dans la suite, les cultures numéros 47, 49, 50 sont envahies par des mucédinées et doivent être détruites (1).

Les autres restent indemnes et donnent de beaux et vigoureux gazonnements.

Du 7 au 9 juillet, les fleurs mâles apparaissent dans les dix cultures.

Le 24 juillet, on constate l'existence, sur d'autres tiges, d'archégones.

Les plantes mâles disséminées au milieu de tiges encore stériles et de plantes femelles sont plus grêles que ces dernières.

Elles sont terminées par des renflements ovoïdes (gemmes) formés de feuilles florales concaves longuement acuminées. Les anthéridies qui y sont contenues sont oblongues, au nombre de huit à vingt, entremêlées de paraphyses filiformes.

Les fleurs femelles naissent sur des tiges plus vigoureuses et plus ramifiées que les fleurs mâles. Elles sont aussi gemmiformes; les folioles externes de l'involucre sont ovales, lancéolées, acuminées; les folioles internes sont fort engainantes, mais brièvement acuminées. Les archégones, peu nombreux, sont dépassés de paraphyses filiformes.

Il était très important d'établir, tout au moins pour un certain nombre de cultures, le dénombrement des sexes.

Dans ce but, sur différents points du gazonnement, on a prélevé de nombreuses petites touffes; les éléments de chacune d'elles étaient soigneusement séparés, sous la loupe de Brück, à l'aide d'aiguilles montées, puis examinées au microscope pour en déterminer le sexe.

---

(1) Il est à remarquer que des diverses espèces mises en œuvre dans ces expériences, c'est le *Ceratodon purpureus* qui est le plus sensible à l'attaque des moisissures.

Le tableau suivant indique pour quatre cultures les nombres d'axes feuillés [1], stériles, mâles et femelles observés, et la proportion de ces diverses éléments.

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	°/o	observés.	°/o	observés.	°/o
Nos 43	3 sept. 1905.	62	65	27	29	6	6
—	8 octob. 1905.	45	52	14	16	27	32
46	9 — 1905.	67	30	53	24	104	46
45	10 — 1905.	42	26	32	20	87	54
48	10 — 1905.	61	41	27	19	59	40

Si l'on envisage ces résultats dans leur ensemble, on constate que, chez le *Ceratodon purpureus*, le semis des spores d'une capsule unique produit toujours un mélange d'individus mâles et d'individus femelles.

Les fleurs mâles apparaissent les premières, les fleurs femelles ne deviennent bien visibles que huit à quinze jours après. Le nombre des axes portant des fleurs mâles est prédominant au début.

Comme nous l'avons dit dans l'exposé historique de ce mémoire, des bryologues admettent que chez quelques mousses dioïques, il peut y avoir transmutation des sexes et que notamment des axes de fleurs mâles peuvent donner des innovations fertiles.

---

(1) Sous le nom d'axes feuillés, nous comprenons non seulement les tiges produites directement sur le protonéma, mais encore leurs ramifications.

Pour contrôler ce fait, on a conservé les cultures de *Ceratodon* dont il vient d'être parlé, jusqu'au printemps, dans une couche établie dans une serre froide.

Au printemps 1905, les gazonnements se remirent à végéter et montrèrent en juillet de nouveaux organes reproducteurs.

Le tableau suivant indique les résultats du recensement des sexes, effectué sur les cultures 43 et 46.

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	°/o	observés.	°/o	observés.	°/o
Nos 43	16 juillet 1905.	31	72	9	19	4	9
46	Idem.	16	55	12	42	1	3

Si l'on compare les résultats de ce comptage avec ceux enregistrés le 3 septembre 1904, pour le numéro 43, on pourra dresser le tableau suivant :

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES °/o	AXES MALES °/o	AXES FEMELLES °/o
N° 43	Sept. 1904.	65	29	6
—	Août 1905.	72	19	9

Il est important de constater qu'en juillet 1905, la propor-

tion des sexes dans cette culture de *Ceratodon* est sensiblement la même qu'en septembre 1904 [1].

Cette constatation démontre l'existence d'une grande stabilité dans les caractères sexuels des individus.

De plus, nous avons isolé des tiges portant encore le pédicelle de la capsule, et sur les innovations et ramifications desquelles nous avons constaté, le 15 juillet, la présence d'archégones à l'exclusion de toute fleur mâle.

Nous reviendrons d'ailleurs plus loin sur cette intéressante question dans le chapitre consacré aux caractères sexuels du protonéma.

Cultures de Barbula unguiculata.

Cultures de 1 à 10.

Le 7 mars 1904, on recueille une touffe de *Barbula unguiculata* portant des capsules à divers états de maturité.

L'une d'elles, mûre mais non encore déhiscente, est soigneusement lavée à l'eau stérilisée, à plusieurs reprises.

Son contenu est ensuite étendu sur un cristallisoir de Petri renfermant une couche d'un 1/2 centimètre de terre argilo-sablonneuse imbibée de solution minérale nutritive.

Le 24 mars, de très beaux protonémas, bien ramifiés, recouvrent visiblement la surface du cristallisoir.

Le 12 avril, on transplante une partie de ces protonémas dans dix godets contenant la même terre que celle du cristallisoir de semis.

Après que la reprise a été effectuée sous cloche, les cultures sont placées, partie sous un châssis, au nord, partie sur une fenêtre du laboratoire, et sous cloche, à la même exposition.

---

[1] On peut très logiquement comparer les cultures de ces deux époques, car, en septembre 1904 comme en juillet 1905, elles se trouvaient au début de la floraison.

Un mois après, les cultures sont très luxuriantes, les protonémas ont recouvert toute la surface des pots et de nombreuses tiges feuillées sont développées.

Le 13 août, on observe les premières fleurs mâles dans les pots 1 à 5 placés au laboratoire; elles sont rares et les axes qui les portent sont disséminés au milieu de nombreuses tiges stériles.

Trois jours après, ces organes apparaissent également dans les cultures sous châssis.

Le 26 août, on constate l'apparition des fleurs femelles.

Fin octobre, les cultures sont examinées à nouveau avec soin.

Il reste peu de fleurs mâles encore visibles, masquées par des innovations vigoureuses.

Les axes à fleurs femelles sont plus nombreux; chez la plupart d'entre eux, sauf dans les cultures laissées sous cloche au laboratoire, les archégones sont fécondés.

En novembre, des pédicelles émergent des gazonnements et leur capsule atteint normalement sa maturité en mars 1905.

Cultures 74 à 79.

Le 28 juin 1904, le reste des protonémas développés en cristallisoirs de Petri, à la suite du semis du 7 mars, est transplanté dans cinq godets marqués 74 à 79, remplis de terre prélevée dans une sapinière, terre argilo-sablonneuse très maigre, que l'on arrose de solution minérale nutritive.

La reprise et le développement s'effectuent normalement, sauf pour le n° 77, qui meurt envahi par une mucédinée.

On note comme suit l'apparition des organes sexuels :

Le 14 août,	anthéridies dans	la culture n°	76
— 15	—	—	78
— 15	—	—	79
— 23	—	—	75
— 3 septembre,	archégones bien développés dans toutes les cultures.		

Le dénombrement des sexes a été effectué pour la culture n° 79 à trois reprises différentes, les 3 et 25 septembre et le 30 octobre.

Il a donné les résultats renseignés dans le tableau suivant :

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	°/o	observés.	°/o	observés.	°/o
Nos 79	31 sept. 1905.	40	64	16	26	6	10
—	25 sept. 1905.	93	76	14	11	17	13
—	30 octob. 1905.	45	78	5	3	33	19

Ces cultures sont hivernées et donnent lieu à une nouvelle floraison en juillet 1905.

Le tableau ci-dessous indique les résultats d'un comptage des sexes effectué le 17 juillet.

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	°/o	observés.	°/o	observés.	°/o
N° 79	18 juillet 1905.	152	85	24	13	3	2

La continuité des nouveaux axes femelles avec les axes primaires femelles, encore pourvus de leur capsule desséchée et vide, a été parfaitement établie ici, comme chez le *Ceratodon*.

Culture 15.

Le 15 avril 1904, on a semé, avec les précautions nécessaires, les spores d'une capsule de *Barbula unguiculata* dans un verre de montre contenant de la solution minérale stérilisée.

Le 19 avril, les protonémas sont transférés dans un grand cristallisoir de Petri renfermant de la terre de jardin arrosée de solution minérale.

Le 1er juillet, on transporte les protonémas qui ont déjà émis des tiges, dans un godet rempli de la même terre.

Le 12 septembre, on note l'apparition de fleurs mâles, et le 22 septembre, celle des fleurs femelles.

En novembre, plusieurs jeunes capsules sont déjà apparentes.

Elles mûrissent au printemps 1905 et servent ultérieurement de point de départ aux expériences qui seront relatées plus loin.

Ces diverses cultures de *Barbula unguiculata* démontrent que cette mousse dioïque se comporte comme le *Ceratodon purpureus* : la descendance des spores d'une même capsule est constituée d'individus de sexe différent.

Cultures de Bryum argenteum.

Cultures 17 et 18.

Le 11 avril 1904, les spores de deux capsules de *Bryum argenteum* récolté sur un chemin cendré, sont semées séparément en solution minérale nutritive.

Le 19 avril, les protonémas sont transplantés dans deux godets contenant de la terre ordinaire, additionnée de cendres de houille afin de rapprocher sa composition de celle de la station d'origine de la mousse.

Le 18 mai, les cultures sont déjà luxuriantes, de nom-

breux bourgeons feuillés sont développés, mais, chose curieuse, les feuilles ne présentent pas encore de nervure médiane.

Le 11 août, on observe les premières fleurs mâles; le 18, ces dernières sont nombreuses.

Le 11 septembre, on constate la présence de fleurs femelles nombreuses dont beaucoup sont déjà fécondées.

La statistique des sexes fournit les résultats suivants :

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	°/o	observés.	°/o	observés	°/o
Nos 17	7 octobre 1905.	54	67	10	12.5	3	35
—	21 octobre 1905.	55	77	5	7	12	16

Au printemps 1905, les cultures 17 et 18 fournissent des capsules mûres bien constituées.

En juillet, des innovations ont produit une nouvelle génération de fleurs dans une proportion sensiblement correspondante aux chiffres du recensement du 7 octobre ci-dessus.

Culture 138.

Le 18 août 1904, on a ensemencé les spores d'une capsule bien stérilisée en solution minérale.

Le 3 septembre, les spores germées ont été répandues à la surface d'un godet rempli de terre argilo-sablonneuse arrosée à l'eau stérilisée.

L'influence du manque d'aliments résultant de cette substi-

tution de l'eau distillée à la solution minérale pour les arrosements, s'est manifestée par un développement très faible avant l'hiver.

Au printemps, la végétation est languissante.

Les tiges, très courtes, montrent le 17 juillet les premiers organes sexuels.

La numération pour ce jour donne :

CULTURES.	DATES.	AXES STÉRILES		AXES MALES		AXES FEMELLES	
		observés.	%	observés.	%	observés.	%
N° 138	17 juillet 1905.	93	88	12	11	1	1

CONCLUSION.

La conclusion qui émane de ces multiples expériences est la suivante :

Les spores d'une même capsule de mousse dioïque donnent toujours un mélange de bourgeons de sexe différent.

CHAPITRE II.

Caractères sexuels de la descendance d'une spore.

Le fait que les spores d'une même capsule de mousse dioïque engendrent des individus de sexe différent peut comporter plusieurs interprétations.

1° Les spores dans les capsules sont *hétérogènes* et *unisexuées;* les unes sont mâles, donnent naissance à des protonémas et à des bourgeons tous de ce sexe; les autres sont femelles et engendrent tous individus femelles.

2° Les spores dans les capsules sont *homogènes* et *hermaphrodites,* c'est-à-dire susceptibles de donner chacune, par l'intermédiaire du protonéma, naissance à des individus les uns mâles, les autres femelles.

3° Les spores dans les capsules sont *homogènes* mais *neutres.* Le protonéma, sous l'influence des conditions du milieu ambiant, acquiert une polarité sexuelle qu'il communique aux bourgeons développés sur ses filaments.

Pour déterminer laquelle de ces trois hypothèses répond à la réalité, nous avons eu recours à divers ordres d'expériences.

Nous nous occuperons tout d'abord de ce que nous appelons des *cultures monospores.*

Cultures monospores.

Nous désignons par culture monospore celle qui consiste à *isoler* soigneusement une spore et à la suivre, dans son évolution, jusqu'à la production des organes sexuels.

Ce programme, simple en apparence, est entouré dans sa réalisation de difficultés très sérieuses.

1° La première condition à réaliser, l'obtention d'une spore bien isolée, est rendue très délicate par l'exiguïté de ces germes.

Nous avions cru pouvoir lui appliquer le procédé classique de séparation sur plaques d'agar, tel qu'il est usité en bactériologie.

Mais, après essais, nous avons dû y renoncer malgré sa simplicité, devant les doutes qu'il laisse subsister quant au parfait isolement des spores. Celles-ci peuvent rester agglutinées et former des colonies dont l'examen microscopique des plaques est impuissant à révéler l'origine multiple.

Aussi recourons-nous, comme il est indiqué plus loin, aux dilutions fractionnées et au contrôle microscopique.

2° Une très grande difficulté à vaincre résulte de la contamination presque inévitable des cultures pendant l'isolement des germes, et, dans la suite, durant leur évolution.

Cette contamination est d'autant plus à redouter que le protonéma de spore unique ne recouvre le sol mis à sa disposition que très lentement, laissant ainsi le champ libre aux commensaux et aux parasites.

Aussi les échecs ont-ils été très nombreux et la proportion de cultures réussies, très faible.

Technique des cultures monospores.

Les spores d'une capsule bien lavée sont diluées dans un verre de montre rempli aux deux tiers de la solution nutritive.

La germination s'effectue et, dès que les protonémas sont devenus bien visibles, c'est-à-dire après huit ou quinze jours, on tente leur séparation.

A cette fin, on prélève à l'aide d'une pipette stérilisée une goutte de la solution qui nourrit les protonémas et dans laquelle ces derniers sont déjà très dilués.

L'examen microscopique sur porte-objet stérilisé fait voir si la goutte contient plusieurs spores germées.

Dans l'affirmative, on les dilue encore avec de l'eau stérilisée; cette nouvelle dilution est aspirée dans une autre pipette, puis déposée en gouttelettes sur des porte-objets stérilisés.

Celles-ci sont soumises à l'examen microscopique.

Une cause d'erreur fréquente, dans cet examen, c'est le fait que des spores non encore germées ou des protonémas de faibles dimensions peuvent être dissimulés dans le bord obscur de la goutte.

Aussi faut-il explorer celle-ci méthodiquement, par zones parallèles, se croisant à angle droit et en n'oubliant pas d'effectuer une nouvelle mise au point, chaque fois que le ménisque de la goutte se présente dans le champ visuel.

Lorsque, à la suite de ces nombreux tâtonnements, on a réussi à isoler un protonéma vigoureux dans une goutte, on l'aspire à l'aide d'une pipette et on le dépose sur le milieu de culture où il devra accomplir son évolution.

Dans la majorité des cas, nous nous sommes servis de petits pots renfermant de la terre fine et à surface bien régulière, afin que le jeune protonéma ne tombe pas dans une dépression au fond de laquelle, faute de lumière, il dépérirait infailliblement.

Pots et contenu avaient préalablement été stérilisés à l'autoclave pendant deux heures à 120°.

Telle est la technique qui nous a le mieux réussi et qui nous a permis d'obtenir un certain nombre de cultures strictement monospores de *Bryum argenteum* et de *Barbula unguiculata*.

Quant au *Ceratodon purpureus*, les semis effectués ont été détruits par les mucédinées; un seul est resté indemne et a servi à établir une expérience sur l'action de l'aliment sur le protonéma, dont il sera question dans le chapitre suivant.

Cultures de Bryum argenteum.

Cultures 115 à 119.

Le 18 août 1904, on a semé en solution minérale les spores d'une capsule bien lavée de *Bryum argenteum*.

Le 31 août, les protonémas sont suffisamment développés et on réussit, par le procédé ci-dessus, à en isoler huit qui sont

placés chacun au centre d'un godet contenant de la terre de jardin copieusement additionnée de cendres de houille très fines.

Le développement est assez lent, le protonéma s'étend en rayonnant et finit cependant par recouvrir toute la surface du pot; en octobre, des tiges feuillées nombreuses, mais très courtes, forment un gazonnement épais.

L'hivernage s'effectue dans une couche établie dans une serre froide à l'abri de l'action directe du soleil.

Les arrosements ont été ménagés et l'aération a été active afin d'empêcher l'envahissement par les champignons.

Malgré ces précautions, trois cultures sont atteintes et doivent être sacrifiées.

Pendant les premiers mois du printemps de 1905, les tiges ne s'allongent que très faiblement; ce n'est qu'en mai, juin qu'elles croissent vigoureusement; dès lors, on les examine attentivement pour saisir l'apparition des organes sexuels.

Le 2 juillet, le numéro 117 montre les premières fleurs mâles. Quelques jours après, elles sont extraordinairement nombreuses.

Aucune fleur femelle n'est visible, même lors des examens ultérieurs : la culture est donc *exclusivement mâle.*

Le 7 juillet, dans le numéro 119 on compte des axes terminés par des archégones; aucun ne présente de fleurs mâles et cette situation se maintient dans la suite.

Les numéros 116 et 118 montrent de très nombreuses tiges mâles, dès le 16 juillet. A la fin du mois, ces deux gazonnements ont rigoureusement conservé leur caractère unisexué.

Dans le numéro 115, le 21 juillet, on observe des tiges femelles, mais aucun organe mâle.

Sur cinq cultures provenant de spores isolées d'une même capsule de *Bryum argenteum*, on en compte donc *trois exclusivement mâles* et deux *exclusivement femelles.*

Cultures de Barbula unguiculata.

Cultures 502 à 511.

Le 20 avril 1905, on isole en godet dix jeunes protonémas de *Barbula unguiculata*; huit d'entre eux se développent et donnent, en six semaines, un protonéma recouvrant toute la surface des godets et portant déjà des tiges feuillées.

Fin juin, l'examen comparatif des cultures fait constater des différences appréciables. Trois d'entre elles, les numéros 503, 504, 508, présentent des gazonnements serrés de tiges courtes d'un vert clair; dans les cinq autres, les tiges sont moins serrées mais plus grandes et d'un vert plus sombre.

Le 17 juillet, plusieurs axes des numéros 503, 504, 508 montrent des anthéridies, les autres cultures sont encore stériles.

Le 21 juillet, seuls les archégones apparaissent dans les numéros 507, 509, 510, 511.

Le numéro 502 est à cette date encore stérile.

Sur sept cultures monospores fleuries au 21 juillet, il y en avait donc trois rigoureusement mâles et quatre exclusivement femelles.

Comme on l'avait observé dès la fin juin, la culture mâle est d'un vert plus clair, formée de tiges plus courtes à floraison plus précoce que les gazonnements femelles.

CONCLUSION.

Ces diverses cultures monospores permettent d'établir la conclusion suivante :

Lorsqu'on sème séparément les spores d'une même capsule de mousse dioïque, on obtient pour chacune d'elles un protonéma produisant des bourgeons de sexe uniforme; certaines spores produisent un protonéma à bourgeons tous mâles, d'autres spores produisent un protonéma qui engendre uniquement des bourgeons femelles.

CHAPITRE III.

CARACTÈRES SEXUELS DU PROTONÉMA.

La conclusion qui se dégage des expériences de cultures monospores qui viennent d'être décrites écarte définitivement l'hypothèse de spores hermaphrodites, c'est-à-dire capables de donner individuellement naissance à des bourgeons mâles et à des bourgeons femelles, sur un même protonéma. Mais elle laisse debout la question de savoir si le sexe des bourgeons qu'engendre une spore est déterminé dans cette dernière (hypothèse des spores unisexuées), ou bien si cette sexualité apparaît durant la vie du protonéma (hypothèse des spores neutres).

Le protonéma des mousses constitue, en effet, un élément qui, par ses caractères morphologiques aussi bien que par son mode de vie, diffère si profondément de la plante feuillée, que l'on concevrait aisément qu'il s'individualisât au point d'acquérir, sous l'influence des agents du milieu, une polarité sexuelle déterminée.

S'il en était ainsi, le protonéma devrait se montrer plastique à ce point de vue et sa sexualité devrait être sujette à des variations imprimées soit par les facteurs physiques, soit par l'aliment.

Si, au contraire, l'expérience montre que le protonéma transmet fidèlement l'induction sexuelle qu'il a reçue, que la sexualité y est fixe et incapable de se modifier par l'effet de l'ambiance, on pourra en conclure que la polarité des bourgeons ne prend pas sa source dans cet organe, mais est déjà déterminée dans la spore.

Cultures individuelles.

Nous venons d'indiquer l'intérêt qui s'attache à la détermination du sexe du protonéma et à celle de la fixité de ce caractère.

Dans cet ordre de recherches, il était nécessaire de prendre tout d'abord comme point de départ, le protonéma secondaire émis par voie purement végétative aux dépens de portions d'individus de sexe bien connu.

Les connaissances ainsi acquises devaient ensuite éclairer l'étude des propriétés du protonéma primaire, qui lui ne révèle sa sexualité que lors de la floraison des bourgeons.

Chez les mousses, le pouvoir de régénération est remarquable.

Placés dans des conditions favorables, des fragments de tiges développent un protonéma (protonéma secondaire) dont l'extension est illimitée et donnant des bourgeons comme s'il provenait de spores ; des feuilles détachées, des propagules, dans certains cas, des rhizoïdes, se comportent de même.

Nous désignerons sous le nom de *culture individuelle*, la culture d'un protonéma provenant ainsi par voie de régénération d'un individu ou d'un fragment d'individu unique.

Nous avons réalisé comme suit ces cultures individuelles :

Après lavages répétés, à l'eau stérilisée, une tige est choisie de sexe bien déterminé, feuillée ou plus souvent dépouillée de ses feuilles, de son bourgeon terminal et de son extrémité inférieure. L'ablation de cette dernière est rendue nécessaire par ce fait que le bas de la tige est souvent abondamment pourvu de rhizoïdes ou de filaments de protonéma qui se confondent aisément avec les organes similaires des tiges voisines.

Un examen microscopique soigné montre alors un axe dépourvu de tout filament ou germe étranger.

Cet individu laissé entier ou divisé en fragments est placé

en liquide nutritif dans des cristallisoirs de Petri ou sur terre appropriée en pots.

La régénération a lieu à l'étouffée, sous cloche, à la lumière diffuse et à une température moyenne de 18°.

Après un laps de temps variant de quinze jours à un mois, un protonéma abondant s'est développé.

Il est alors transféré en godet, sur terre, parfois sur agar nutritif. Ultérieurement, ces cultures sont traitées comme les semis monospores.

La régénération par feuille s'est effectuée de la même façon.

A remarquer ici que ces organes devaient de préférence être entièrement séparés de leur support, la connexion avec la tige empêchant d'ordinaire la production du protonéma.

Le processus de régénération ne pourrait-il trouver son explication dans ce fait, que les réserves des feuilles encore attachées émigrent vers les points végétatifs de l'axe qui les porte? Au contraire, chez les feuilles détachées, il se produit une irritation, et un courant des matériaux plastiques de réserves et d'assimilation, vers la blessure, favorise l'émission d'un protonéma secondaire.

Culture de Barbula unguiculata.

Culture 118.

Le 31 août 1904, une tige mâle, traitée comme il vient d'être indiqué, est mise à régénérer et transplantée, vingt-huit jours après, en godet avec terre ordinaire.

Un mois plus tard, la culture forme un gazonnement compact de tiges courtes qui, après hivernage, se remettent à végéter activement en juin.

Le 7 juillet, nous constatons l'existence de plusieurs fleurs mâles; quelques jours après, ces dernières terminent presque tous les axes; aucune fleur femelle n'apparaît.

Cultures 360 à 363.

Le 24 avril, on prélève, dans la culture 118, quatre petites touffes de protonéma avec tiges, que l'on repique dans des pots sous les numéros 360 à 363.

La reprise s'effectue bien, sauf pour les numéros 360 et 361, qui sont envahis par un *Verticillium*.

L'apparition des organes mâles a lieu dès les premiers jours de juillet, dans les deux cultures 362 et 363.

Le 15 du même mois, presque tous les axes sont couronnés par des anthéridies, à l'exclusion de toute fleur femelle.

Culture 147.

Le 10 septembre 1904, une tige mâle est traitée comme précédemment ; on en obtient une culture qui, hivernée, montre, le 6 juillet 1905, les premières fleurs mâles; le 21, elles sont extrêmement nombreuses ; aucune fleur femelle.

Cultures 261 et 262.

Le 16 décembre 1904, des feuilles détachées d'une plante femelle fructifiée, soigneusement lavées et examinées, isolément au microscope, pour s'assurer qu'elles ne sont accompagnées d'aucun fragment de feuilles ou de protonéma étrangers, sont mises à régénérer.

Le 1er mars 1905, deux de ces feuilles ont développé un abondant protonéma et sont transplantées en godet.

Le développement est normal.

Le 3 juillet, on observe des fleurs femelles.

A la fin juillet, ces fleurs sont nombreuses et aucune anthéridie n'est visible.

La culture 262 est un peu plus en retard; l'examen microscopique n'y fait décéler, le 16 juillet, que des archégones.

Cultures 405 à 408.

Le 1er mars 1905, quatre tiges femelles dépouillées de feuilles sont placées directement en godet en atmosphère confinée.

L'extension du protonéma est rapide, et l'on obtient, en mai, des gazonnements compacts de tiges feuillées.

Le 20 juillet, apparition des archégones, aucune trace d'anthéridies.

Ces cultures sont donc rigoureusement unisexuées et du même sexe que les tiges mères.

Cultures de Bryum argenteum.

Cultures 120 à 123.

Le 1er septembre 1904, on met directement en godet, sur terre additionnée de cendres, quatre tiges traitées comme il a été dit plus haut de *Bryum argenteum.*

Le nº	120	est une tige	mâle.
—	121	—	—
—	122	—	femelle.
—	123	—	mâle.

Ces quatre cultures sont traitées de façon identique et leur développement est parallèle.

Le 2 juillet 1905, les fleurs femelles apparaissent dans le numéro 122; les fleurs mâles se montrent dans les numéros 120, 121 et 123.

Dans ces trois cultures et spécialement dans les numéros 120 et 123, le nombre des axes terminés par des fleurs mâles est très considérable; dès le 10 juillet, on en compte dix-sept sur vingt-quatre examinés.

A la fin juillet, des innovations nombreuses se sont produites; elles s'insèrent sous les fleurs, plusieurs d'entre elles

sont couronnées par de nouvelles anthéridies. Les fleurs femelles sont absentes.

En revanche, le numéro 122 reste exclusivement femelle.

Cultures 284 à 292.

Le 31 mars 1905, trois tiges de sexe déterminé sont découpées chacune en trois morceaux qui servent à établir les cultures suivantes :

Nos 284, 285, 286, 287, 288, 289 : fragments de tige mâle.
290, 291, 292 : fragments de tige femelle.

Ces douze cultures se développent vigoureusement et, dès le 30 juin, les fleurs se manifestent.

Le tableau suivant résume les constatations effectuées sur la sexualité de ces cultures à la fin juillet.

CULTURES.	SEXE DE LA PLANTE MÈRE.	SEXE DES AXES NOUVEAUX.
Nos 284	Mâle.	Uniquement mâles.
285	Idem.	Idem.
286	Idem.	Idem.
287	Idem.	Idem.
288	Idem.	Idem.
289	Idem.	Idem.
290	Femelle.	Uniquement femelles.
291	Idem.	Idem.
292	Idem.	Idem.

Culture 160.

Le 14 septembre 1904, un propagule gemmiforme, développé sur un rhizoïde épigé à la base d'une tige femelle, est mis à régénérer.

Le protonéma développé est transplanté, le 24 septembre, en godet sur terre additionnée de cendres.

La culture résiste à l'hiver et se remet à végéter en mai-juin.

Résultats de l'examen microscopique : le 13 juillet, plusieurs fleurs femelles, 0 mâle; le 20 juillet, très nombreuses fleurs femelles, 0 mâle.

Cultures 254 à 255.

Le 27 février 1905, deux feuilles isolées d'une plante mâle de *Bryum* sont mises à régénérer sur tessons baignant dans la solution minérale, en boîte de Petri.

Le 7 mars, les protonémas sont transplantés en godets, même terre que précédemment.

Le 7 juillet, les fleurs mâles apparaissent nombreuses à l'exclusion de toute fleur femelle dans les deux cultures.

Le 21 juillet : fleurs mâles sur presque tous les axes; 0 fleur femelle.

Le protonéma secondaire de feuilles jouit donc des mêmes propriétés au point de vue de la transmission du sexe que celui engendré par les tiges.

L'expérience suivante montre qu'il en est de même du protonéma produit par les propagules.

Cultures 266 et 267.

Le 2 mars 1905, deux gemmes d'une plante mâle sont mises à régénérer puis transplantées isolément sur godet.

Une des cultures, le numéro 267, envahie par les mucédinées, est sacrifiée ; le numéro 266 se développe normalement.

Résultats de l'examen microscopique, 2 juillet : fleurs mâles nombreuses, 0 femelle.

Le 19 juillet : presque tous les axes primaires et les innovations nouvelles couronnés d'anthéridies.

Cultures de Ceratodon purpureus.

Cultures 130 à 132.

Le 3 septembre 1904, trois sommités de tiges, de sexe connu, sont, après régénération, placées sur terre ordinaire en godets.

La culture	130	dérive d'une	tige	femelle.
—	131	—		mâle.
	132	—		—

Ces cultures passent l'hiver en couche et se remettent à végéter en mai-juin.

Le 1er juillet, on constate l'apparition de fleurs mâles dans les numéros 131 et 132.

Le 15 juillet, les archégones sont nombreux dans le numéro 130.

Les trois cultures restent rigoureusement unisexuées.

Cultures 364 à 366.

Elles constituent l'extension d'une partie de la culture 130 de laquelle on prélève trois touffes de protonéma avec tiges, que l'on repique en godets.

Résultat de l'examen microscopique :

20 juillet : nombreuses fleurs femelles dans les trois cultures ; 0 fleur mâle.

Culture 323.

Des feuilles isolées d'une plante mâle sont mises à régénérer le 28 février 1905 ; une seule d'entre elles donne un protonéma qui est repiqué en godet.

Le 6 juillet, les fleurs mâles sont nombreuses; quelques jours après, elles garnissent presque tous les axes.

Absence complète de fleurs femelles.

CONCLUSION.

Ces nombreux essais de culture de protonémas secondaires concourent, sans exception, à établir le fait important suivant :

Le protonéma secondaire ou de régénération d'une mousse dioïque, qu'il provienne de tige, de feuilles ou de propagule, transmet fidèlement aux bourgeons nouveaux les caractères sexuels de la plante mère.

CHAPITRE IV.

ACTION DU MILIEU SUR LA SEXUALITÉ DU PROTONÉMA.

Les expériences qui viennent d'être relatées ont démontré que le protonéma d'une mousse dioïque transmet fidèlement aux bourgeons auxquels il donne naissance les caractères sexuels de la plante mère.

Dans ces cultures, les conditions de développement du protonéma secondaire, tant au point de vue de l'aliment qu'à celui des agents physiques : chaleur, lumière, humidité, sont restées semblables à celles qui avaient présidé à l'évolution de l'ascendant direct.

On est en droit de se demander si, en faisant varier ces conditions, on n'ébranlerait pas cette fixité de la polarité sexuelle.

Dans la relation des expériences établies pour élucider cette question, nous laisserons systématiquement de côté l'examen des modifications variées qu'impriment au *développement* des Mousses, les facteurs du milieu.

Depuis plusieurs années, au cours de recherches biologiques sur les Bryophytes, nous avons eu l'occasion de suivre l'action des agents physiques et de l'aliment sur la germination, la croissance, la floraison et la fructification d'un assez grand nombre de types spécifiques.

Ces constatations nous ont prouvé qu'à ces multiples points de vue, les Mousses obéissent, en général, aux lois qui régissent, dans le règne végétal, l'influence des facteurs du milieu ambiant.

Nous réserverons donc cette question, pour n'envisager uniquement que l'action de ces agents sur le déterminisme de la sexualité.

Facteurs physiques.

Les cultures qui ont été soumises à l'action modificatrice des agents physiques étaient les suivantes :

1. Cultures de protonéma secondaire de tige mâle de *Bryum argenteum*.

2. Cultures de protonéma secondaire de tige femelle de *Barbula unguiculata.*
3. Fragments de culture monospore, jeune, de *Barbula unguiculata*, qui, dans les conditions normales, s'est montrée par la suite exclusivement mâle.
4. Fragments de culture monospore, jeune, de *Bryum argenteum* mâle.

Lumière.

Quatre séries des cultures ci-dessus ont été disposées, en avril 1905, comme suit :

1. Une à la lumière diffuse pleine;
2. Une autre à la lumière diffuse faible;
3. Une troisième sous verre bleu;
4. Une quatrième sous verre rouge orangé.

En juillet, l'examen microscopique ne montre aucune modification de sexe.

Chaleur.

Trois séries de cultures sont placées, en avril 1905, en serres, aux températures moyennes ci-après :

Première série, à la température moyenne de 10 à 18°;
Deuxième série, à la température moyenne de 18 à 23°;
Troisième série, à la température moyenne de 23 à 27°;

Aucune action perturbatrice sur les caractères sexuels ne s'est produite.

Humidité.

De deux séries de cultures, l'une est maintenue, dès avril 1905, sous cloche, en atmosphère toujours saturée; l'autre est placée dans une couche entr'ouverte la nuit et le jour, par temps couvert, et ne reçoit que les arrosements strictement nécessaires.

En juillet, les caractères sexuels apparaissent sans modifications dans les deux séries.

Aliment.

Quelques exemples classiques de modification du sexe par l'aliment, dans le règne animal, ont engagé les botanistes à rechercher si, chez les plantes dioïques, la proportion entre les individus mâles et les individus femelles varie sous l'influence de la nutrition.

É. Laurent (1) a notamment constaté que, chez l'Épinard, l'azote et la chaux favorisent la production de plantes mâles, tandis que l'acide phosphorique et la potasse déterminent la production, en plus grand nombre, de sujets femelles.

Ce savant, de plus, a poursuivi l'étude de l'influence de l'aliment sur la descendance des plantes soumises, pendant leur végétation, à l'action prépondérante d'un élément nutritif.

Il nous a été impossible d'effectuer, jusqu'ici, un travail similaire sur les mousses dioïques, car celui-ci, devant porter sur des générations successives, exigerait plusieurs années d'expérimentation.

Nous avons fait agir l'alimentation directement sur le protonéma de spore et sur le protonéma de régénération, dans le seul but de rechercher si ce facteur est capable d'y amener une modification de la polarité sexuelle.

Dans nos expériences, nous avons spécialement fixé notre attention sur les éléments suivants : azote, phosphore et potassium, comme étant ceux dont l'excès ou le manque relatif déterminent les effets généraux les plus marqués sur les végétaux.

Le choix d'un substratum convenable a fait l'objet de nombreux essais préliminaires.

Ces derniers ont dû faire écarter la méthode classique des cultures aqueuses, comme peu compatible avec une évolution normale des espèces terrestres utilisées dans nos recherches.

L'agar et la silice gélatineuse peuvent être utilisés, mais le développement y est lent.

---

(1) É. Laurent, *De l'influence de l'alimentation minérale sur la production des sexes chez les plantes dioïques*. (Comptes rendus, t. CXXXVII, p. 689.)

Le sable pur ne convient pas non plus très bien comme support physique; au surplus, il est singulièrement favorable à la pullulation des algues.

Nous nous sommes arrêtés à une terre argilo-sablonneuse provenant de Ferooz, qui est remarquable par sa pauvreté en principes fertilisants (1).

Voici l'analyse chimique complète des parties fines de cette terre :

Mille parties de terre sèche renferment :

Matières combustibles et volatiles.	37.12 renfermant	Azote organique . . .	1.69
		— ammoniacal . .	0.02
		— nitrique. . . .	0.01
		— total	1.72
Soluble à froid dans l'acide chlorhydrique à 1.18 de densité.	43.86 renfermant	Oxyde de fer et alumine.	30.96
		Chaux.	5.96
		Magnésie.	3.48
		Soude	0.28
		Potasse	0.33
		Acide phosphorique (2) .	0.44
		— sulfurique . . .	0.27
		— carbonique. . .	2.11
		— silicique. . . .	0.01
		Chlore	0.02
Insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique.	919.02 renfermant	Potasse	22.21
		Chaux	3.68
		Magnésie	1.20
		Oxyde de fer et alumine.	104.54
	1,000.00	Acide phosphorique . .	traces

(1) Cette terre a été très obligeamment mise à notre disposition par M. A. Grégoire, directeur de l'Institut chimique et bactériologique de Gembloux, qui nous en a, de plus, communiqué l'analyse chimique reproduite ci-dessus.

(2) Renfermant acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalins traces.

Cette terre, grâce à une très faible teneur en azote et en acide phosphorique, permet de mettre nettement en évidence, chez les végétaux supérieurs, les effets de l'addition de l'un ou l'autre de ces éléments au milieu nutritif.

Toutefois, il est à remarquer que, même en l'absence de tout apport d'azote et d'acide phosphorique, cette terre peut encore nourrir une végétation très notable de mousses, ce qui est dû aux faibles exigences de ces végétaux sous le rapport de ces éléments.

Ce substratum, favorable au point de vue physique à la vie des mousses étudiées, était additionné de divers mélanges nutritifs.

La base de ces mélanges était constituée par la solution minérale dont la composition a été signalée à la page 9.

Pour chaque élément nutritif étudié, on a ainsi établi une série de cultures dans l'une desquelles il n'y avait de cet élément que la faible quantité contenue dans la terre utilisée, et dont les autres en présentaient des doses croissantes jusque 2 $^1/_2$ à 5 ‰.

Ces grands écarts entre les taux extrêmes d'éléments nutritifs en doivent certainement faire ressortir l'action spécifique éventuelle sur la production des sexes.

La terre, imprégnée de liquide nutritif, était disposée dans des cristallisoirs de Petri de 6 centimètres de diamètre et de 2^{cm}5 de haut.

Dans ces récipients, l'atmosphère reste saturée, l'évaporation et la transpiration sont faibles. On atténue ainsi le danger de voir les solutions nutritives se concentrer et ne plus maintenir entre elles les différences de composition centésimale du début.

Nous avons ainsi obtenu des végétations normales qui ont pu être suivies jusqu'à la fructification.

Dans d'autres cas, nous nous sommes servis de godets placés sous cloches, reposant sur des soucoupes qui contenaient également le liquide nutritif.

De cette façon, l'atmosphère était saturée et l'on évitait la

diffusion et le mélange des solutions nutritives différentielles qui se seraient inévitablement produits si les pots avaient été disposés côte à côte, sur une aire commune.

Pour le surplus, ces cultures étaient conduites de la même façon que les cultures individuelles.

Cultures de Bryum argenteum.

Cultures 272 à 283.

Le 27 février 1905, on met isolément en régénération, en solution minérale sur tessons, des tiges mâles, feuillées, de *Bryum argenteum.*

Le 29 mars, elles ont développé un abondant protonéma. Trois d'entre elles sont découpées chacune en quatre fragments; ces douze portions de tiges mâles avec protonéma sont placées, séparément, dans des cristallisoirs de Petri contenant de la terre de Ferooz additionnée, suivant les cultures, des liquides minéraux que voici :

Nos 272 :	Solution minérale complète.		
273 :	—	—	plus $2\frac{1}{2}$ ‰ de nitrate ammonique.
274 :	—	—	plus 5 ‰ de nitrate ammonique.
275 :	—	sans azote.	
276 :	—	complète.	
277 :	—	—	plus $1\frac{1}{2}$ ‰ de phosphate ammonique.
278 :	—	—	plus $2\frac{1}{2}$ ‰ de phosphate ammonique.
279 :	—	sans acide phosphorique.	
280 :	—	complète.	
281 :	—	—	plus $1\frac{1}{2}$ ‰ de sulfate de potasse.
282 :	—	—	plus $2\frac{1}{2}$ ‰ de sulfate de potasse.
283 :	—	sans potassium.	

Partout, la reprise s'effectue bien et le protonéma s'étend rapidement.

Les différences entre les cultures sont peu apparentes et même, en l'absence d'apport au sol, d'azote, d'acide phosphorique et de potasse, les gazonnements se recouvrent, dès le commencement de mai, d'abondantes tiges feuillées.

Le tableau suivant indique la nature et la date d'observation, dans chaque culture, des organes reproducteurs.

CULTURES.	SEXE OBSERVÉ.	DATE D'OBSERVATION des fleurs.
Nos 272	Exclusivement mâle.	15 juillet.
273	Idem.	24 —
274	Idem.	24 —
275	Idem.	23 —
276	Idem.	23 —
277	Idem.	15 —
278	Idem.	20 —
279	Idem.	30 juin.
280	Idem.	21 juillet.
281	Idem.	15 —
282	Idem.	21 —
283	Idem.	14 —

Ces cultures restent donc exclusivement du sexe de la plante mère, malgré les grands écarts de composition du milieu nutritif.

Cultures 390 à 401.

Le 5 avril 1905, on prélève, dans la culture monospore de *Bryum* numéro 118 [1], des petites touffes de tiges encore entremêlées de protonéma primaire.

Ces touffes, aussi identiques que possible, sont réparties dans des godets contenant de la terre pauvre de Ferooz.

Les solutions minérales suivantes sont utilisées :

Nos 390 :	Solution minérale complète.	
391 :	—	plus 2 1/2 ‰ de nitrate ammonique.
392 :	—	plus 5 1/2 ‰ —
393 :	—	sans azote —
394 :	Solution minérale complète.	
395 :	—	plus 1 1/2 ‰ de phosphate ammonique.
396 :	—	plus 2 1/2 ‰ —
397 :	—	sans acide phosphorique.
398 :	Solution minérale complète.	
399 :	—	plus 1 1/2 ‰ de sulfate de potasse.
400 :	—	plus 2 1/2 ‰ —
401 :	—	sans potassium.

En atmosphère saturée, sous cloche, la reprise des protonémas est rapide et l'on obtient, après six semaines, des gazonnements complets.

---

(1) Voir p. 24.

Les observations microscopiques effectuées à leur égard sont résumées ci-dessous.

CULTURES.	SEXE OBSERVÉ.	DATE D'OBSERVATION des fleurs.
Nos 390	Exclusivement mâle.	7 juillet.
391	Idem.	15 —
392	Idem.	15 —
393	Idem.	10 —
394	Idem.	8 —
395	Idem.	17 —
396	Idem.	17 —
397	Idem.	15 —
398	Idem.	7 —
399	Idem.	15 —
400	Idem.	14 —
401	Idem.	20 —

Ces cultures restent exclusivement mâles, comme l'est la culture monospore 118, dont elles proviennent.

Cultures de Barbula unguiculata.

Cultures 324 à 335.

Le 19 avril 1904, on prélève, dans un gazonnement de *Barbula unguiculata*, plusieurs tiges portant des capsules non mûres.

Ces tiges femelles sont découpées chacune en trois ou quatre fragments, qui sont mis à régénérer isolément.

Après obtention d'un protonéma abondant, les portions de tiges sont repiquées, séparément, dans des godets contenant la terre pauvre qui a servi aux expériences précédentes.

On imprègne les cultures des solutions nutritives suivantes :

Nos 324 : Solution minérale complète.

325 : — — plus 2 1/2 °/oo de nitrate ammonique.

326 : — — plus 5 °/oo —

327 : — sans azote.

328 : Solution minérale complète.

329 : — — plus 1 1/2 °/oo de phosphate ammonique.

330 : — — plus 2 1/2 °/oo de phosphate ammonique.

331 : — sans acide phosphorique.

332 : Solution minérale complète.

333 : — — plus 1 1/2 °/oo de sulfate de potasse.

334 : — — plus 2 1/2 °/oo de sulfate de potasse.

335 : — sans potassium.

Reprise et développement s'effectuent normalement.

Le résultat de l'examen microscopique est consigné dans le tableau suivant :

CULTURES.	SEXE OBSERVÉ.	DATE D'OBSERVATION des fleurs.
Nos 324	Exclusivement femelles.	16 juillet.
325	Idem.	23 —
326	Idem.	24 —
327	Idem.	22 —
328	Idem.	16 —
329	Idem.	20 —
330	Idem.	22 —
331	Idem.	21 —
332	Idem.	15 —
333	Idem.	21 —
334	Idem.	18 —
335	Idem.	22 —

Une série identique de cultures effectuées à la même époque avec des fragments de tiges femelles, a fourni des résultats qui corroborent entièrement les précédents.

Cultures de Ceratodon purpureus.

Cultures 540-549.

Comme nous l'avons dit précédemment, les essais de semis monospores de cette espèce ont échoué à cause de la sensibilité de son protonéma à l'attaque des mucédinées.

Un seul protonéma, isolé, d'un semis effectué le 7 novembre 1904, transplanté en godet le 21 décembre, a fourni une culture qui a pu être hivernée avec succès.

Le 6 avril 1905, on divise cette culture en dix portions aussi semblables que possible, qui sont repiquées dans les godets avec terre de Ferooz.

Les solutions suivantes sont incorporées aux cultures :

Nos 540 :	Solution minérale complète.	
541 :	—	+ 2 1/2 °/oo de nitrate ammonique.
542 :	—	+ 5 °/oo de nitrate ammonique.
543 :	—	sans azote.
544 :	—	+ 1 1/2 °/oo de phosphate ammonique.
545 :	—	+ 2 1/2 °/oo —
546 :	—	sans acide phosphorique.
547 :	—	+ 1 1/2 °/oo de sulfate de potasse.
548 :	—	+ 2 1/2 °/oo —
549 :	—	sans potassium.

Les cultures sont placées après la reprise dans une couche au nord, modérément confinée, afin d'éviter le développement des mucédinées.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

CULTURES.	SEXE OBSERVÉ.	DATE D'OBSERVATION des fleurs.
Nos 540	Exclusivement femelles.	22 juillet.
541	Idem.	20 —
542	Idem.	23 —
543	Idem.	21 —
544	Idem.	19 —
545	Idem.	24 —
546	Idem.	25 —
547	Idem.	22 —
548	Idem.	22 —
549	Idem.	22 —

Les diverses portions de protonéma de spore de *Ceratodon*, soumises à des variations d'alimentation très importantes, n'en ont pas moins tous bourgeons du même sexe, du sexe femelle déterminé dans la spore.

CONCLUSIONS.

Les expériences qui précèdent démontrent que :

L'action des facteurs du milieu, envisagée dans les limites d'une génération, est incapable de modifier les caractères sexuels du protonéma, que celui-ci résulte de la germination de la spore ou qu'il ait une origine végétative.

Chez les mousses dioïques, le protonéma, lui aussi, est dioïque et transmet sans modification l'induction sexuelle qu'il a reçue directement (protonéma primaire) ou indirectement (protonéma secondaire) de la spore.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Si l'on coordonne les résultats partiels des chapitres précédents, on est amené à formuler les conclusions générales suivantes :

Chez les mousses dioïques étudiées :

1. *Les spores d'une même capsule sont, au point de vue des caractères sexuels, hétérogènes.*

2. *Ces spores sont unisexuées : les unes, mâles, donnent naissance à un protonéma qui transmet cette polarité sexuelle à tous les bourgeons qui en dérivent; les autres, femelles, ne produisent que des bourgeons femelles.*

3. *L'induction sexuelle se transmet fidèlement, par l'intermédiaire du protonéma secondaire, dans les divers modes de propagation végétative de la plante sexifère.*

4. *L'action des facteurs du milieu, envisagée dans les limites d'une génération, est incapable de modifier la polarité sexuelle du protonéma et celle des bourgeons qui en dérivent.*

Comme on le voit par l'ensemble de ces résultats, la mise en pratique de la culture pure d'une spore ou d'un individu nous a permis de résoudre les diverses questions critiques posées dans l'introduction de ce travail et que l'observation, même la plus minutieuse, avait été impuissante à élucider jusqu'ici.

A un point de vue plus général, notre étude démontre en outre que :

5. *Chez les végétaux dioïques envisagés, la division d'un même œuf fécondé fournit, en dernière analyse, des individus de sexe différent.*

Elle apporte ainsi à la solution de cette importante question de biologie générale, une sérieuse contribution.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES ACTINOMÈTRES

ÉLECTRO-CHIMIQUES

PAR

G. de FOOZ

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES ET MATHÉMATIQUES
INGÉNIEUR CIVIL DES MINES

(**Présenté à la Classe des sciences, dans la séance du 3 mars 1906.**)

INDEX

CONTRIBUTION
A
L'ÉTUDE DES ACTINOMÈTRES
ÉLECTRO-CHIMIQUES

---

§ 1.

Définition.

Un actinomètre électro-chimique (*) est formé de deux lames de métal qui sont recouvertes d'un composé chimique et plongées dans un électrolyte. Lorsque les lames sont identiques, aucune force électromotrice ne se manifeste dans leur circuit extérieur. Mais un faisceau de lumière tombant normalement sur l'une d'elles, donne naissance à un courant électrique appelé *courant photo-électrique*.

(*) Le mot *actinomètre* fut inventé par John Herschel et employé par Pouillet pour mesurer la température zénithale; E. Becquerel, y ajoutant *électro-chimique*, désigne l'usage de l'appareil qui sert à comparer les effets des rayons chimiques au moyen des courants développés sous leur influence. (Voir E. Becquerel, *Comptes rendus*, t. XIII, 1841, p. 198.)

§ 2.

APERÇU HISTORIQUE.

Edmond Becquerel a découvert, en 1839, les actinomètres électrochimiques au cours de ses recherches sur l'action chimique de la lumière.

On savait que la lumière solaire facilitait la combinaison et la décomposition de certains corps, notamment de quelques composés du chlore, du brome et de l'iode. E. Becquerel avait en vue de déceler cette action au moyen de l'électricité (*). Il posa d'abord le problème sous la forme suivante :

« Deux liquides d'inégale densité, conducteurs de l'électri-
» cité, étant superposés l'un sur l'autre dans un vase, si l'un
» des liquides renferme une substance capable de réagir, sous
» l'influence de la lumière, sur une autre substance qui se
» trouve dans le second liquide, dès l'instant où l'on fera
» pénétrer dans la masse la radiation chimique, ils réagiront
» l'un sur l'autre à la surface de séparation, en produisant un
» courant électrique qui sera accusé par un galvanomètre dont
» les extrémités sont terminées par deux lames de platine
» plongeant dans chaque liquide ». En effet, la lumière tombant sur de l'alcool et une solution concentrée de perchlorure de fer, donna lieu à un courant électrique.

Mais rien ne prouvait que les lames de platine elles-mêmes ne participaient pas aux phénomèmes observés. E. Becquerel fit donc de nouvelles expériences (**). Il observa que les effets sont presque nuls sur des lames de platine parfaitement décapées.

Le savant physicien imagina de fixer les composés sensibles sur les lames métalliques elles-mêmes. Dans ces conditions, le courant photo-électrique fut beaucoup plus intense que celui

(*) E. BECQUEREL, *Comptes rendus*, t. IX, 1839, p. 146.
(**) *Ibid.*, p. 561.



observé auparavant. Dès lors, les actinomètres électro-chimiques étaient découverts.

E. Becquerel étudia spécialement les composés halogénés d'argent étendus sur des lames d'or, de platine et d'argent.

Au cours de ses recherches sur l'image photographique colorée du spectre solaire, l'auteur réussit à préparer un sous-chlorure d'argent violet qui se montra extrêmement sensible dans les actinomètres électro-chimiques (*). A l'aide de ce nouveau composé, E. Becquerel fit une étude détaillée de l'action des rayons différemment réfrangibles ainsi qu'une comparaison entre l'intensité lumineuse et l'intensité du courant électrique qui en résulte (**). L'expérience montra que ces deux quantités ne forment pas un rapport simple. Ainsi, une lame d'étendue double, impressionnée par des rayons d'intensité moitié moindre, donne lieu à un courant électrique plus énergique.

Dans ses recherches, E. Becquerel n'examine pas la question de savoir si le courant photo-électrique n'est pas une modification de la polarisation qui résulte du courant dû à la différence inévitable des lames.

M. Groves a émis l'idée que la lumière avait pour effet de diminuer cette polarisation et de donner naissance à une augmentation de courant (***).

Il plaça dans un récipient en verre un cylindre poreux en argile et les remplit tous deux d'eau légèrement acidulée d'acide sulfurique. Deux électrodes en platine, réunies à un galvanomètre, furent immergées dans l'électrolyte, l'une des électrodes dans le cylindre poreux, l'autre dans l'espace annulaire compris entre les deux récipients. Mais le courant ne persista que peu de temps. L'appareil ainsi constitué fut placé d'abord dans

(*) E. Becquerel, *Annales de chimie et de physique*, 3e sér., t. XXII, 1848, p. 451. *Ibid.*, t. XXV, 1849, p. 447.

(**) *Ibid.*, t. XXXII, 1851, p. 176.

(***) Groves, *Phil. Mag.*, t. XVI [4], 1858, p. 426.

l'obscurité, puis on fit tomber la lumière solaire sur l'électrode de platine située dans l'espace annulaire. On observait aussitôt un courant analogue à celui observé lors du premier contact des lames de platine avec le liquide.

En 1864, Pacinotti montre que deux lames d'argent plongées dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique donnent naissance à un courant sous l'action des rayons lumineux (*). La lame éclairée devient positive. Le même phénomène s'observe dans une solution de nitrate d'argent. Des lames de la plupart des métaux plongées dans des solutions de leurs sels deviennent, au contraire, négatives à la lumière.

Dans ses recherches sur les actinomètres électro-chimiques, W. Hankel adopta le dispositif de Groves (**).

L'auteur a étudié, entre autres, l'action de la lumière solaire sur des lames plongées dans de l'eau ordinaire.

Les lames de cuivre décapé se sont montrées négatives; les lames de cuivre oxydé ont une tout autre allure : la lumière rend la lame éclairée d'abord positive, puis brusquement négative. Quand l'éclairement cesse, la force électromotrice négative s'accroît encore brusquement avant de disparaître. Les lames de cuivre oxydé plongées dans une solution de sulfate de cuivre deviennent négatives. Des lames d'étain ou d'argent plongées dans l'eau et soumises à l'action de la lumière deviennent négatives. De l'argent précipité sur des feuilles de platine devient légèrement positif. Des plaques d'argent platinées deviennent fortement positives, même à la lumière du gaz. Le laiton qui a séjourné pendant quelque temps dans l'eau se comporte comme le cuivre oxydé. Le zinc amalgamé devient négatif dans une solution concentrée de sulfate de zinc.

M. Pellat a signalé, en 1879, la variation de la force électromotrice d'un élément Daniel usagé qui pouvait atteindre $^1/_{40}$ de

---

(*) Pacinotti, *Cimento*, t. XVIII, 1864, p. 273.

(**) W. Hankel, *Ann. der Physik und Chemie*, Neue Folge, t. I, 1877, p. 402.

sa valeur suivant que celui-ci était éclairé ou non éclairé (*). Dans l'élément étudié, l'électrode de cuivre était recouverte de vert-de-gris. La lumière solaire tombant sur la pile diminuait sa force électromotrice. Au contraire, si l'électrode positive est formée d'un fil de cuivre oxydé, c'est une augmentation de force électromotrice que l'on observe. L'auteur constate qu'en mettant un pareil fil dans une solution de sulfate de cuivre et et en complètant la pile par un fil de cuivre non oxydé, la lumière rend le cuivre oxydé plus positif.

Ces derniers résultats paraissent en contradiction avec ceux de W. Hankel; mais ils s'accordent avec les récentes observations de M. H. Rigollot (**) et avec nos propres expériences.

M. P. Laur a formé une pile constituée de la façon suivante : une lame d'argent est immergée dans une solution de cent parties d'eau, quinze de sel marin et sept de sulfate de cuivre contenue dans un récipient en verre; l'autre électrode est formée d'un fil de platine plongeant dans du mercure contenu dans un vase poreux; celui-ci est placé au milieu de la solution (***). Il a constaté que la lumière tombant sur la lame sulfurée d'argent la rendait positive. Ce résultat a été attribué par l'expérimentateur à la réduction, sous l'effet de la lumière, du sulfure d'argent par le protochlorure de cuivre en solution.

En 1888, MM. Gouy et Rigollot ont reconnu que des lames de cuivre oxydé plongées dans une solution de chlorure, de bromure ou d'iodure métallique, sont très sensibles aux rayons lumineux (IV).

La même année M. F. Griveaux entreprit des recherches sur la décomposition des sels haloïdes d'argent provoquée

(*) Pellat, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, 1879, p. 227.
(**) H. Rigollot, *Annales de l'Université de Lyon*, 1897, p. 20.
(***) Laur, *Comptes rendus*, t. XCIII, 1881, p. 851.
(IV) Gouy et Rigollot, *Comptes rendus*, t. CVI, 1888, p. 1470.

par la lumière, et l'attribue à une dissociation analogue à celle produite par la chaleur (*).

M. F. Griveaux a observé, notamment, les faits suivants :

1° Si l'on fait tomber un faisceau de lumière sur l'une des deux lames d'argent recouvertes d'une couche d'iodure d'argent placées dans une auge contenant un liquide, il se développe une force électromotrice qui, au bout d'un certain temps, acquiert une valeur maximum

2° Si l'on fait *circuler*, d'une façon continue, dans l'auge des dissolutions d'iode de concentrations différentes, les lames iodurées restant identiques, on observe que la valeur maximum de la force électromotrice développée par la lumière diminue progressivement à mesure que la concentration de la liqueur augmente. Il existe toujours une dissolution dont la concentration est telle que la force électromotrice qui s'y rapporte soit nulle. Il en est de même pour toutes les dissolutions de concentrations plus grandes.

3° Si l'on place successivement l'auge à des distances plus grandes de la source lumineuse, de manière à faire décroître la température actinique de la lame, on constate que la concentration de la liqueur circulant dans l'auge, à laquelle se rapporte la force électromotrice de valeur nulle, va en diminuant de plus en plus.

On peut se demander si la transparence relative, bien connue, des solutions d'iode variable avec leur concentration, ne modifie pas l'intensité de la lumière qui les traverse au point de donner lieu, du moins en partie, aux faits observés par M. F. Griveaux.

L'étain a fait l'objet des recherches de M. Minchin (**); il a constaté qu'une feuille de ce métal plongée dans de l'eau de source ou dans de l'eau distillée devient d'abord positive, ensuite négative sous l'action des rayons lumineux. Si la lame

---

(*) F. Griveaux, *Comptes rendus*, t. CVII, 1888, p. 837.
(**) Minchin, *Phil. Mag.* [5], 31, 1891, p. 207.

est nettoyée chimiquement, elle sera insensible à la lumière.

Dans ces dernières années, M. H. Rigollot (*) a observé notamment les faits suivants :

1° La lame éclairée contribue seule au développement du phénomène photo-électrique.

En effet, les deux lames de cuivre oxydé d'un actinomètre électro-chimique exposées successivement à la lumière donnent lieu à une force électromotrice, en général, différente. L'auteur a formé ensuite deux nouveaux actinomètres à l'aide de ces deux lames, chacune de celles-ci constituant la lame éclairée et la lame non éclairée étant une lame de cuivre décapé. Dans ces conditions, l'intensité du courant photo-électrique était sensiblement la même que celle observée dans le premier cas.

2° La force électromotrice développée sous l'action de la lumière dépend du degré d'oxydation de la lame éclairée ; elle atteint un maximum pour un degré moyen d'oxydation.

3° La force électromotrice est proportionnelle à l'intensité lumineuse, lorsque celle-ci est faible. Cette loi ne se vérifie plus pour la lumière solaire, dont l'intensité est rendue variable par l'interposition de deux nicols. Dans ce cas l'intensité lumineuse croît plus vite que la force électromotrice.

M. G. Schmidt (**), dans son étude sur les courants photo-électriques, s'est proposé de rechercher si la lumière augmente la tension de dissolution des métaux purs ou si les phénomènes observés sont dus à d'autres causes. Les recherches ont porté sur des lames de zinc, de cuivre et de plomb du commerce et des mêmes métaux préparés par les procédés électrolytiques. Ces lames plongeaient dans des solutions de sulfate ou de nitrate du métal correspondant. De ces recherches il résulte qu'au point de vue de la force électromotrice la lumière

---

(*) H. Rigollot, *Annales de l'Université de Lyon*, 1897.

(**) G. Schmidt, *Ann. der Physik und Chemie*, Neue Folge, t. LXVII, 1899, p. 563.

ne modifie pas ou ne modifie que faiblement la surface des métaux purs. Les phénomènes observés par les physiciens précédents sont attribués par l'auteur à une diminution de la polarisation ou à la présence de gaz occlus à la surface des lames.

M. G. Schmidt fit également des recherches sur les oxydes de cuivre. Des lames de platine recouvertes d'oxyde cuivreux furent insensibles à la lumière.

Les mêmes lames, suroxydées par la chaleur de façon à les couvrir d'une couche d'oxyde cuivrique, se montrèrent positives sous l'action de la lumière pour les faibles potentiels. Ce phénomène fut attribué à un accroissement de la tension de dissolution de l'oxygène de la couche sensible au sein du liquide.

Comme on vient de s'en rendre compte à la lecture de l'introduction historique, les phénomènes observés dans les actinomètres électro-chimiques sont très complexes et parfois discutés. Pour ce motif nous avons étudié, d'une manière approfondie, l'influence de différents facteurs, notamment : l'homogénéité de la surface éclairée, la distance des lames, l'action de la lumière sur l'électrolyte considéré isolément, l'insensibilité des lames formées de métaux purs. Nous avons établi l'allure du phénomène photo-électrique relativement à la concentration de l'électrolyte. Enfin, nous avons étudié l'influence de la dissolution d'air atmosphérique et de gaz ionisés et non ionisés dans les électrolytes.

Les recherches ont porté sur des lames de différentes natures, notamment sur des lames de platine recouvertes d'oxyde cuivrique et sur des lames de cuivre recouvertes d'oxydes et d'iodures du même métal. Des expériences de moindre importance ont été effectuées sur des lames de cuivre électrolytique et de cuivre ordinaire, sur des électrodes de mercure et sur des lames de zinc, de laiton et d'argent.

§ 3.

DISPOSITION GÉNÉRALE DES EXPÉRIENCES (fig. 1).

Les expériences qui font l'objet de ce mémoire sont caractérisées par des manipulations délicates. C'est pourquoi nous décrivons en détail les appareils qui composent nos installations de même que le mode de préparation des lames et des électrolytes et la marche d'une expérience.

Les actinomètres sont de construction analogue; ils ne diffèrent que par la nature des lames et des électrolytes.

Deux lames métalliques de 8 centimètres de longueur, d'une largeur de 3 à 6 millimètres et de $0^{mm}5$ d'épaisseur sont recouvertes sur les deux faces d'un composé chimique. La pratique nous a montré qu'il était superflu d'enduire l'une des faces de matière isolante. Ces lames sont disposées parallèlement dans un bouchon en caoutchouc. Elles sont, autant que possible, rendues identiques. Malgré le soin apporté à atteindre ce but, il existe toujours un courant dû à la différence des lames. Cependant peu après la mise en court-circuit de nouvelles lames, ce courant varie, pendant la durée d'une expérience, d'une quantité négligeable par rapport au courant photo-électrique.

L'électrolyte est contenu dans un récipient en verre, à fond plat, de 24 millimètres de diamètre et de 60 millimètres de hauteur, entouré de papier noir mat. Une fente rectangulaire de $2^{mm}5$ à 5 millimètres de largeur et de 40 millimètres de hauteur est ménagée suivant une génératrice à une distance de 5 millimètres du fond du récipient. Le bouchon, muni de ses lames, est fixé sur ce dernier de façon à présenter la lame en expérience devant la fente rectangulaire. La lame en expérience peut ainsi recevoir l'action des rayons lumineux et empêche l'accès de ceux-ci sur la seconde lame.

Lorsqu'il s'agit d'injecter des gaz dans l'électrolyte, le bouchon en caoutchouc est percé, en outre, de deux ouvertures

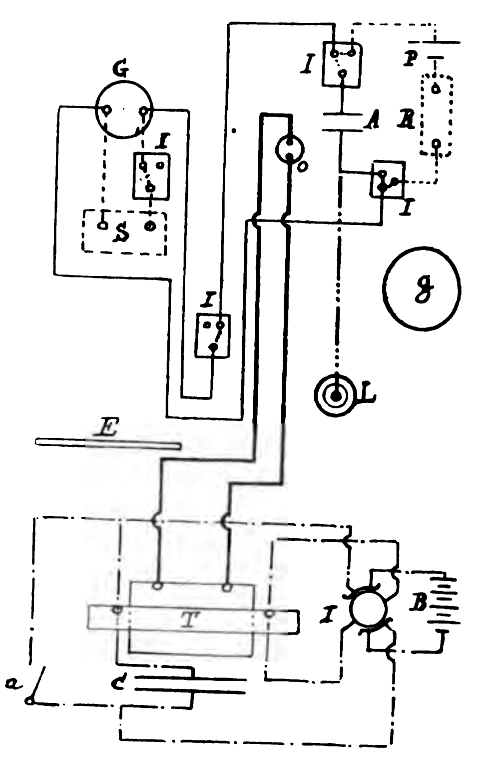


Fig. 1.

1. ———————— Circuit de l'actinomètre.

A. Actinomètre.

G. E. Galvanomètre et son échelle.

I. Interrupteurs, inverseurs.

L. Source lumineuse.

—··—··— Direction des rayons lumineux reçus par l'actinomètre.

2. .... Circuit pour le tarage du galvanomètre.

P. Pile de force électromotrice connue.

R. Résistances étalonnées.

S. Shunt.

3. ———————— Circuit secondaire de la bobine.

—··—··— Circuit primaire de la bobine.

T. Transformateur.

B. Batterie.

I. Inverseur.

a. Alternateur.

c. Condensateur.

g. Gazomètre.

o. Ozonateur.

circulaires disposées symétriquement par rapport aux lames; ces ouvertures sont traversées par des tubes en verre. L'un de ces tubes est destiné à l'introduction du gaz et pénètre jusque près du fond du récipient. L'autre tube sert à l'évacuation du gaz non dissous et débouche à sa partie supérieure. Le tube en verre qui sert à l'introduction du gaz a un diamètre de 4 millimètres pour la traversée de bouchon en caoutchouc. Ce diamètre est réduit à 1 millimètre sur toute la longueur du tube plongeant dans le liquide dans le but de permettre l'injection d'un mince filet gazeux. Si le gaz est ionisé, le tube d'amenée conserve le diamètre uniforme de 4 millimètres sur toute sa longueur pour éviter la recombinaison trop considérable des particules électrisées. Toutefois la section du tube est contractée à sa partie inférieure pour éviter le dégagement de grosses bulles de gaz.

Le tube d'amenée du gaz est relié directement au gazomètre par l'intermédiaire d'un dessiccateur ou raccordé à l'ozonateur par un tube de 160 millimètres de longueur et de 4 millimètres de diamètre intérieur. Le gazomètre permet de régler à volonté le débit du gaz, grâce à un robinet et à une combinaison hydrostatique.

Les gaz ionisés ont été produits par les effluves électriques dans l'ozonateur de Berthelot. Les cylindres électrodes avaient une longueur de 360 millimètres et des diamètres de 22 et 24 millimètres. Ainsi la distance des diélectriques est de 1 millimètre. Une forte bobine fournissait le courant à haute tension.

Comme source lumineuse nous avons employé la lumière acétylénique produite par un générateur fonctionnant au carbure de calcium. Un appareil générateur, un système de conduits et un brûleur étant donnés l'intensité lumineuse varie avec le débit, c'est-à-dire avec la pression du gaz. Or, celle-ci peut être réglée à volonté par un robinet placé en amont d'un manomètre sur le trajet du fluide. Le photomètre de Bunsen a servi à déterminer l'intensité lumineuse correspondant à une série de pressions variant de 20 à 80 millimètres

d'eau. On pouvait ainsi réaliser une intensité constante en plaçant la source lumineuse à une distance en rapport avec la pression. Pour éviter l'erreur qui eût résulté de cette manipulation, nous avons préféré agir sur le robinet de façon à maintenir la pression de 50 millimètres d'eau; celle-ci est restée d'ailleurs sensiblement constante. La source lumineuse avait une intensité de 20 bougies Heffner et était placée à $0^{m}700$ des lames en expérience.

Dans le but d'augmenter l'intensité du phénomène, la plupart des expérimentateurs ont concentré les rayons lumineux à l'aide de lentilles. Nous avons préféré nous en passer, parce que les élongations que nous avons obtenues au galvanomètre étaient suffisantes. D'ailleurs, notre installation générale était ainsi simplifiée.

Les actinomètres ont été soustraits à l'action de la lumière en les installant dans une caisse hermétiquement close. Un couvercle supérieur amovible permet l'introduction des appareils. La paroi de la caisse tournée vers la source lumineuse est percée d'une fente de 5 millimètres de largeur et de 40 millimètres de hauteur. Cette fente est normalement fermée par un obturateur. Un renvoi de mouvement permet de dégager la fente de son obturateur, en même temps que les lectures sont faites au galvanomètre.

L'intensité du courant est mesurée directement par un galvanomètre Siemens et Halske, du type Deprez d'Arsonval, non shunté, d'une résistance de 10,000 ohms. A part le galvanomètre, le circuit de l'actinomètre ne renferme que trois interrupteurs-inverseurs au mercure. Les opérations de mesure sont donc simples et la comparaison des résultats n'exige aucun calcul.

Les courants étudiés ont une élongation maximum de 120 millimètres, sauf de rares exceptions. Comme l'erreur des lectures est de $\pm\ 0^{mm}1$ en valeur absolue, l'erreur relative est toujours supérieure à $\frac{1}{1,200}$. Dans ces conditions un tarage très précis du galvanomètre devenait superflu.

Un shunt S connecté aux bornes du galvanomètre, une résistance R en série dans le circuit et une pile P ont permis d'effectuer très simplement cette mesure. On a trouvé ainsi que 1 millimètre de déviation, lu sur la portion médiane de l'échelle placée à 1m43 du miroir du galvanomètre, correspond à une intensité de 5×10^{-10} ampères.

Une mesure effectuée au milliampèremètre universel a donné la même valeur.

La constante du galvanomètre a été vérifiée après chaque série d'expériences.

On a exprimé les déviations du galvanomètre par centimètre carré de surface éclairée.

§ 4.

Mode de préparation des lames et des électrolytes.

1. *Lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre.* — La préparation de l'oxyde cuivreux a été effectuée par le procédé électrolytique décrit par W. Wernicke (*) que nous avons modifié en quelques points. Le bain électrolytique est formé de la liqueur de Fehling contenant dans 1 litre d'eau : 60 grammes de soude caustique, 120 grammes de sel de Seignette et 50 grammes de sulfate de cuivre ; il est contenu dans un vase en verre de 65 millimètres de diamètre et 70 millimètres de hauteur. Les deux lames de platine servant de cathode ont été disposées verticalement suivant un même plan diamétral. L'anode était formée de deux pointes de cuivre de quelques millimètres carrés seulement de surface ; celles-ci ont été placées symétriquement dans le bain à 23 millimètres de la cathode.

Le courant électrique était fourni par un accumulateur sous une tension de 2,1 volts et une intensité de 0,03 ampère.

(*) W. Wernicke, *Pogg. Ann.*, t. CXXXIX, 1870, p. 139.

Au bout d'une demi-heure les lames sont recouvertes d'une couche d'oxyde cuivreux ne réagissant pas à la liqueur d'iode et d'aspect rose rougeâtre ; elles ne renfermaient donc pas de cuivre ni d'oxyde cuivrique.

Pour obtenir l'oxyde cuivrique, les lames ont été ensuite suroxydées dans un tube en verre infusible de 12 millimètres de diamètre chauffé par un fort bec Bunsen. Lorsqu'on a soin de refroidir les lames lentement, elles jouissent de propriétés que nous décrirons dans la suite de ce travail. Nous les appelons *lames ultra-sensibles*.

Si le courant a une intensité plus grande que 0,03 ampère, le dépôt électrique prend un aspect brun rougeâtre. Le même résultat est obtenu si le bain n'est plus caustique ou contient un excès de sel de Seignette ou de sulfate de cuivre. Les lames ainsi préparées et ensuite suroxydées à la façon des lames ultra-sensibles, jouissent de propriétés différentes de celles-ci. On les appelle *lames simplement sensibles*.

2. *Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre*. — Nous avons également préparé une série de lames par la méthode indiquée par M. H. Rigollot (*). Deux lames de cuivre sont bien décapées et polies au papier d'éméri. On les place sur une plaque de cuivre de 1 millimètre d'épaisseur, chauffée par un bec Bunsen. La plaque-support protège les lames contre l'action directe de la flamme. On examine sous une incidence de 45 degrés la lumière du jour ou une lumière artificielle réfléchie sur les lames en expérience. Ainsi les diverses coloration dues à la mince couche d'oxyde apparaissent très nettement. Si l'on retire les lames de la plaque en ayant soin de les refroidir lentement, on obtient des *lames ultra-sensibles*. Si, au contraire, on provoque un refroidissement brusque en plaçant la lame sur un bloc métallique, on obtient des *lames simplement sensibles*.

(*) H. Rigollot, *loc. cit*, p. 18.

Une série de lames ont été préparées en les chauffant directement au rouge-cerise dans la zone oxydante de la flamme d'un bec Bunsen. Le refroidissement lent donnait lieu à des *lames ultra-sensibles*. Si le refroidissement est produit par l'immersion brusque des lames chauffées dans de l'eau froide, elles seront d'aspect rouge-sang et se comporteront comme des *lames simplement sensibles*.

3. *Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.* — Deux lames de cuivre bien décapées et polies au papier d'éméri sont immergées pendant deux à cinq minutes dans une solution alcoolique dixième normale d'iode. Les lames se recouvrent d'une couche blanchâtre d'iodures de cuivre. L'excès de la liqueur d'iode est lavé par une légère aspersion d'alcool pur qui enlève, par dissolution, une partie de la couche iodurée. Nous avons évité les lavages à l'eau distillée pour obtenir un séchage plus rapide et éviter le formation d'hydroxydes de cuivre. D'ailleurs, les lames lavées à l'aloool présentent une sensibilité plus grande sous l'action de la lumière que celles lavées à l'eau distillée. Les lames sont séchées en activant l'évaporation de l'alcool par un courant d'air.

Nous avons également obtenu des lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre, en électrolysant pendant deux à trois minutes une solution normale d'iodure de potassium. Le courant avait une intensité de 0.1 ampère et une tension de 2.1 volts.

Les lames obtenues par les deux procédés paraissent se comporter de la même façon sous l'action de la lumière.

Nous indiquerons dans la suite de ce travail le mode de préparation des lames qui ont servi à des essais moins importants.

4. *Électrolytes sans gaz dissous.* — Les expériences relatives à la concentration des électrolytes et à l'injection de gaz ionisés et non ionisés ont été effectuées sur de l'eau distillée privée d'air en dissolution, parce qu'il a été constaté que l'air dissous avait

une influence. Dans ce but, on porte le liquide à l'ébullition pendant au moins vingt minutes. On le transvase ensuite par un syphon dans le récipient de l'actinomètre et le place vivement sous une cloche à vide. Pendant que le liquide se refroidit, on fait sous la cloche un vide progressif jusqu'à la pression de 10 millimètres de mercure. Au bout d'une demi-heure le liquide a été ramené à la température du milieu ambiant. On introduit progressivement de l'air sous la cloche. Cette réintroduction de l'air dure environ cinq minutes et laisse le liquide pour ainsi dire débarrassé de gaz dissous.

Nous avons employé souvent de l'eau distillée comme électrolyte. On sait que si la conductivité de ce liquide est faible, elle n'est cependant pas nulle, puisqu'il renferme des ions $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{OH}$ et même $\overset{=}{O}$.

Les essais qui se rapportent à l'injection d'air ont été effectués, en partie, sur des solutions salines. Pour conserver la concentration de la solution, on a eu soin de l'additionner, au préalable, d'une quantité d'eau égale à celle qui s'évapore pendant l'ébullition.

Le fait que la présence de l'air exerce une influence sur la sensibilité des actinomètres nous a permis de constater que l'air est entré de nouveau en dissolution dans le liquide au bout d'environ deux heures. En effet, une même paire de lames a été mise en expérience, tantôt dans un électrolyte contenant de l'air en dissolution, tantôt dans le même électrolyte privé d'air. Lors du premier essai l'intensité du phénomène restait sensiblement constante, même pendant plus de deux heures. Au contraire, dans la seconde expérience l'intensité du courant photo-électrique variait toujours dans le même sens. Le sens de la variation dépendait de la nature de la couche sensible; ce n'est qu'au bout de deux heures que l'intensité restait constante après avoir atteint la valeur observée au premier essai.

§ 5.

Marche d'une expérience.

Avant de soumettre des lames à un essai, on a eu soin de vérifier leur sensibilité vis-à-vis de l'air dissous dans les électrolytes. Ces essais de vérification consistaient dans l'injection d'air atmosphérique dans des liquides que l'on en avait débarrassés au préalable; ils sont décrits dans la suite de ce travail (voir, troisième partie, § 1, p. 50). Toutes les lames qui ne présentaient pas une sensibilité convenable ont été rejetées.

L'observation consiste à éclairer la lame pendant le temps de la déviation maximum lue sur l'échelle du galvanomètre. Ce temps est d'ordinaire très court : à peine quelques fractions de seconde. On note le nombre de divisions parcourues. Dans toutes nos expériences la lame éclairée s'est montrée positive.

Après que la déviation maximum est atteinte, celle-ci diminue avec une vitesse beaucoup plus petite, c'est-à-dire très lentement, pour tendre vers zéro. En général, nous n'avons pas observé ce retour de la déviation.

Une paire de lames étant mise en expérience, on observe la déviation maximum immédiatement après le montage de l'actinomètre. On répète la même observation cinq minutes plus tard. Si la déviation maximum est variable, on fait de nouvelles observations de cinq en cinq minutes jusqu'à obtenir une déviation constante Seules les lames fraîchement préparées ont nécessité ces observations répétées.

Lorsqu'on fait usage de liquides privés d'air, on ne met en expérience que des lames qui présentent un effet constant pendant la durée d'un essai.

Chaque expérience se termine par deux observations effectuées à un intervalle de cinq minutes pour s'assurer de la constance de l'effet final.

PREMIÈRE PARTIE.

Étude de quelques propriétés des actinomètres électro-chimiques.

---

§ 1.

Les métaux purs ne sont pas photo-électriques.

Nous avons dit dans l'aperçu historique que M. G. Schmidt a expérimenté des lames de cuivre, de zinc et de plomb. Ces lames ont été obtenues, d'une part par les procédés industriels ordinaires, d'autre part par la voie électrolytique. Les solutions de nitrate et de sulfate du métal correspondant servaient d'électrolytes. L'expérimentateur conclut à la propriété générale : *Les métaux purs ne sont pas photo-électriques.*

L'étain reconnu d'abord comme photo-électrique par W. Hankel a été observé, dans ces derniers temps, par M. Minchin ; celui-ci a reconnu que ce métal nettoyé chimiquement ne jouissait pas de cette propriété (voir p. 10).

Nous avons vérifié que le zinc, le cuivre, le laiton, l'argent et le mercure purs sont également insensibles à l'action de la lumière.

Des lames de zinc du commerce, plongées soit dans de l'eau distillée, soit dans des solutions dixième normales d'acide sulfurique, de sulfate, de nitrate, de fluorure, de chlorure, de bromure ou d'iodure de sodium, soit dans des solutions centième normales de chlorure ou de sulfate de zinc n'ont donné aucun effet photo-électrique.

Nos expériences ont porté également sur des lames de

cuivre et de laiton du commerce plongées dans des solutions dixième normales d'acide sulfurique, de sulfate, de nitrate, d'iodure, de bromure, de chlorure et de fluorure de sodium et dans une solution centième normale de sulfate de cuivre. Dans ces conditions nous avons obtenu des déviations très faibles du galvanomètre. Ces déviations ne présentent pas d'intérêt; car elles paraissent dépendre de la pureté plus ou moins grande des métaux mis en expérience. C'est ainsi que le cuivre électrolytique plongé dans les solutions précédentes n'a manifesté aucun effet photo-électrique.

Pour expliquer la manière de se comporter des lames de cuivre et de zinc du commerce, examinons le mode de production de ces métaux.

Le zinc du commerce s'obtient dans l'industrie par la distillation dans les moufles. Or cette distillation donne un produit relativement pur.

Mais il n'en est pas de même du cuivre du commerce. L'affinage de ce métal consiste dans une oxydation qui atteint non seulement les impuretés, mais aussi le cuivre lui-même. Le raffinage du cuivre est destiné à le débarrasser des oxydes de cuivre formés en excès pendant l'affinage. Cette opération est généralement assez imparfaite. De sorte que le cuivre du commerce peut renfermer une certaine quantité d'oxydes du même métal.

Le laiton, s'il est formé de cuivre du commerce, contient aussi des oxydes et peut ainsi se montrer sensible aux phénomènes photo-électriques.

Les résultats obtenus par Pacinotti et Hankel semblent provenir d'impuretés contenues dans les métaux qu'ils employaient, plutôt qu'à un effet de polarisation ou à l'existence de gaz occlus comme le suppose M. G. Schmidt dans ses conclusions.

Nous avons observé que des lames d'argent pur employées comme électrodes dans un actinomètre contenant, soit de l'eau distillée, soit une solution dixième normale d'acide sulfurique ou de nitrate d'argent, sont demeurées insensibles à l'action des rayons lumineux.

L'essai du caractère photo-électrique du mercure a exigé un dispositif spécial, à cause de l'état fluide de ce corps à la température ordinaire. On a fait usage d'un récipient cylindrique en verre de 80 millimètres de diamètre et de 10 millimètres de hauteur. Une cloison isolante de 5 millimètres de hauteur sépare le fond du cylindre en deux parties égales. La cloison est disposée suivant le diamètre parallèle aux rayons lumineux. Le fond du récipient est rempli de mercure à une hauteur un peu inférieure à celle de la cloison de séparation. On a ainsi deux électrodes de mercure. Des fils de platine mettent ces électrodes en communication avec le circuit extérieur. Enfin, un électrolyte recouvre les deux électrodes pardessus la cloison. Les rayons lumineux arrivent dans la boîte contenant l'appareil suivant un faisceau horizontal; ils sont réfléchis verticalement par un miroir disposé à 45°, au-dessus de l'une des électrodes.

On retrouve ici, en principe, l'actinomètre électro-chimique ordinaire, sauf que les lames sont placées horizontalement côte à côte au lieu de se faire face dans la position verticale.

L'eau distillée servait d'électrolyte. Le mercure s'est montré insensible à l'action de la lumière.

Dans un essai de vérification, les électrodes de mercure ont été remplacées par des lames de cuivre oxydé. On a ainsi observé le courant photo-électrique.

En somme, la proposition générale énoncée par M. G. Schmidt a été vérifiée jusqu'ici pour le cuivre, le zinc, le plomb, l'argent, l'étain, le mercure et un alliage : le laiton. Aucun métal ne s'est montré en contradiction avec cette proposition.

§ 2.

Action de la lumière sur le liquide considéré isolément.

Les lames ont été disposées parallèlement à la direction des rayons lumineux de façon à être rasées par ceux-ci. Aucun courant photo-électrique ne se manifeste ainsi. La lumière n'a

donc pas d'action sur le liquide. Le phénomène paraît avoir son siège à la surface de contact du liquide et de la lame.

§ 3.

Homogénéité de la couche sensible.

Les expériences ont porté sur des lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles immergées dans de l'eau distillée. L'actinomètre était muni d'un obturateur permettant de faire varier, dans un rapport connu, la surface d'accès des rayons lumineux.

Ordre des observations.	Surface éclairée.	Déviation observée au galvanomètre.	Rapport de la surface éclairée à la déviation du galvanomètre.
	Millimètres carrés.	Millimètres.	
1	200	63.5	0.315
2	50	16.1	0.312
3	120	38	0.316
4	25	8	0.314
5	100	31.8	0.313
6	200	63.8	0.314

La constance sensible du rapport montre que *la couche sensible est répartie uniformément à la surface des lames.*

§ 4.

Influence de la distance des lames.

L'appareil est formé de lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles plongées dans de l'eau distillée.

Nous avons employé tout d'abord la méthode directe : la résistance du circuit extérieur est maintenue constante; mais on fait varier la distance des lames. Dans ce but, l'actinomètre est démonté rapidement, les lames sont placées à la distance voulue et remises en place. Au cours de ces manipulations une mince couche de liquide ne cesse de recouvrir les lames.

Tableau des résultats de la méthode directe.

Ordre des observations.	Distance des lames.	Déviation observée au galvanomètre.
	Millimètres.	Millimètres.
1	3	37.2
2	8	37.4
3	24	37.3
4	18	37.7
5	12	37.4
6	5	37.5

Ce tableau montre que *la force électromotrice développée dans les actinomètres électro-chimiques est indépendante de la distance des lames.*

Des méthodes indirectes nous ont permis d'étudier également l'influence de la distance des lames. L'une d'elles consiste à employer deux éléments dont la sensibilité et la distance des lames est différente. Les caractéristiques de ces éléments sont consignées dans les tableaux qui vont suivre. Pour chacun des éléments, on fait varier la résistance du circuit extérieur, tout en maintenant la distance des lames constante. On note la déviation correspondante du galvanomètre sous l'action de la lumière. La loi d'Ohm est appliquée au circuit total composé de l'actinomètre A et du circuit

extérieur contenant le galvanomètre G et la résistance variable R (fig. 2).

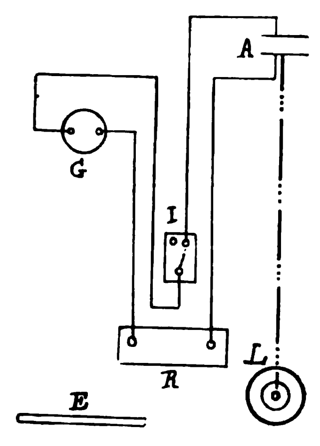


FIG. 2.

A. Actinomètre.
G. E. Galvanomètre et son échelle.
R. Boite de résistances.
I. Interrupteur.
L. Source lumineuse.

La grandeur de la surface éclairée est constante. On a ainsi pour une série de lectures se rapportant à un même élément :

$$E = \rho_1 I_1 = \rho_2 I_2 = \ldots = \rho_n I_n.$$

Mais $I = K\delta$ pour les lectures au galvanomètre,
K étant la constante du galvanomètre,
δ le nombre de divisions lues sur l'échelle.

Donc

$$E = \rho_1 K\delta_1 = \rho_2 K\delta_2 = \ldots = \rho_n K\delta_n.$$

D'autre part, appelons r la résistance du circuit extérieur comprenant celle du galvanomètre G et celle de la résistance variable R, et x la résistance de l'actinomètre A.

On aura :

$$\rho = r + x.$$

Et pour l'ensemble des lectures :

$$E = (r_1 + x)K\delta_1 = (r_2 + x)K\delta_2 = \ldots = (r_n + x)K\delta_n. \quad (1)$$

Ces formules vont nous permettre, en calculant les diverses valeurs de x, de voir si celles-ci sont égales.

Tableau des résultats obtenus par la première méthode indirecte.

Ordre des observations (indices de r et δ).	r (ohms).	1er élément. Distance des lames 24mm. δ (millimètres).	2d élément. Distance des lames 3mm. δ (millimètres).
1	10,000	46.2	32.1
2	20,000	37 4	26.1
3	30,000	31.5	21.9
4	40,000	27.2	19
5	50,000	23.9	16.7
6	60,000	21.3	14.9
7	70,000	19.2	13.4
8	80,000	17.6	12.2
9	90,000	16.1	11.2
10	100,000	14.9	10.4
11	10,000	45 6	31.7

Pour obtenir une valeur de x, appliquons par exemple les équations suivantes se rapportant au premier élément :

$$(r_1 + x)\delta_1 = (r_7 + x)\delta_7$$

$$(10,000 + x)46.2 = (70,000 + x)19.2$$

$$x = 3,3 \times 10^4 \text{ ohms}$$

Un calcul analogue, appliqué à d'autres lectures se rapportant à l'un ou l'autre élément dans les conditions précédentes, donne pour x une valeur peu différente de 3.3×10^4 ohms.

Une seconde méthode indirecte nous est fournie par l'un des tableaux qui vont suivre. (Tableaux des résultats se rapportant à l'injection d'air atmosphérique, pp. 51 à 53.) Ces tableaux montrent que l'intensité du courant photo-électrique est sensiblement la même pour l'eau distillée et pour une solution centième normale de chlorure de sodium employées comme électrolytes. Or les essais de la conductibilité électrique de ces liquides effectués au pont de Kohlrausch ont donné comme rapport de valeur environ 1 : 100. Dans ces mesures on a employé les lames des actinomètres comme électrodes et on a observé la même distance de celles-ci. La conductibilité électrique ne jouant qu'un rôle effacé dans les actinomètres, on conçoit que dans ces appareils la distance des lames ait peu d'influence (*).

§ 5.

Energie du courant photo-électrique.

Les résultats obtenus dans l'étude de la distance des lames vont nous permettre de calculer l'énergie du courant photo-électrique correspondant.

(*) Nous avons fait quelques essais en vue de vérifier l'exactitude de l'hypothèse de M. Groves rapportée dans l'aperçu historique (p. 7).

Voici les faits que nous avons observés à ce sujet :

1° L'intensité du courant photo-électrique est indépendante de celle du courant dû à la différence inévitable des lames;

2° La distance des lames n'a pas d'influence sur l'intensité du courant provenant de leur différence inévitable comme sur celle du courant photo-électrique.

Le courant photo-électrique de même que le courant dû à la différence inévitable des lames résultent d'une modification de la couche sensible. Mais, d'une part, l'accès instantané de la lumière produit une modification brusque et, d'autre part, c'est la différence d'état des lames elles-mêmes qui donne naissance au courant. Les deux causes produisent des effets de même nature qui se superposent en restant indépendants l'un de l'autre.

Dans ce but, considérons l'une des formules (1) :

$$E = (r_n + x)K\delta_n.$$

L'énergie correspondante sera :

$$W = EI = \rho I^2 = (r_n + x)(K\delta_n)^2.$$

Or toutes les quantités du second membre sont connues. r_n et δ_n figurent dans le tableau précédent.

$$x = 3.3 \times 10^4 \text{ ohms}$$
$$K = 5 \times 10^{-10} \text{ ampère (voir p. 17).}$$

Tableau de l'énergie du courant photo-électrique se rapportant aux résultats de la première méthode indirecte.

Ordre des observations (indices de R, r, δ, W).	$R = r + x$ (10^4 ohms).	$I = k\delta$ (10^{8} ampère).		$W = RI^2$ (10^{-10} watt).	
		1er élément.	2d élément.	1er élément.	2d élément.
1	4 3	2.31	1.605	0.229	0.111
2	5.3	1.87	1 305	0.186	0.09
3	6.3	1.575	1.095	0.16	0.076
4	7 3	1.36	0 95	0.135	0.066
5	8.3	1.295	0.835	0.129	0.057
6	9 3	1.065	0.745	0.105	0 051
7	10.3	0.96	0.67	0.095	0 046
8	11.3	0.88	0 62	0.087	0 042
9	12.3	0.805	0.56	0.08	0 039
10	13.3	0.745	0 52	0.074	0.036
11	4.3	2.28	1.585	0.224	0.109

6.

Conclusions.

Le courant photo-électrique ne peut être décelé par les méthodes et les intruments dont nous disposons, que pour certains composés. Les métaux purs ne sont pas photo-électriques ou, du moins, échappent à nos observations.

Les faits suivants se rapportent à des lames de cuivre oxydé.

M. H. Rigollot a constaté que la nature de la lame non éclairée n'a pas d'influence sur l'intensité du phénomène.

Nous avons observé que la lumière n'a pas d'action sur l'électrolyte considéré isolément, et que la couche sensible paraît homogène.

De l'ensemble de ces faits nous concluons que la lumière modifierait brusquement l'état chimique de la lame lors de l'accès instantané des rayons lumineux. Le courant électrique prendrait naissance grâce à l'émission de particules électrisées. L'énergie lumineuse serait ainsi transformée en énergie électrique par l'intermédiaire d'une modification chimique.

Nous allons tenter d'expliquer la non-influence de la distance des lames dans les actinomètres électro-chimiques que nous avons expérimentés.

La lumière a probablement pour effet de modifier brusquement la concentration des ions au voisinage de la surface éclairée. Mais cette variation de la concentration des ions serait très faible. La tension qui en résulte ne suffirait pas au transport des ions au sein du liquide, au moins d'une manière sensible.

Le courant électrique ne manifesterait ainsi ses effets que

dans le circuit extérieur formé de conducteurs métalliques et serait relativement indépendant de la distance des lames.

D'ailleurs si l'on examine de plus près le développement du courant photo-électrique, on observe que son intensité ne demeure pas constante et diminue très lentement (p. 21). Probablement qu'au bout d'un temps plus ou moins long, la différence de concentration des ions produits par l'action de la lumière disparaît par suite d'un phénomène de diffusion.

DEUXIÈME PARTIE.

Relation entre la nature des lames et la nature et la concentration de l'électrolyte.

Nous avons signalé dans l'aperçu historique les faits observés par M. F. Griveaux sur des lames d'argent recouvertes d'iodure du même métal et plongées dans des solutions d'iode de concentrations différentes.

Ces résultats intéressants constituent un domaine relativement peu exploré. Nous avons recherché, d'une manière approfondie, l'effet qui résulte de la nature des électrodes et de la nature et de la concentration du liquide.

L'électrolyte était de l'eau distillée privée d'air; il a été additionné successivement de solutions d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, d'acide acétique ou de potasse caustique de concentrations connues.

Dans les deux premières parties de notre travail nous faisons abstraction de l'influence de l'air dissous en opérant sur des liquides qui en sont privés. La troisième partie se rapportera à l'étude de cette influence. Les deux questions étant ainsi séparées, il sera facile de dégager la part du phénomène photo-électrique qui revient à chacune d'elles.

Les observations sont relatives à des lames de platine recouvertes d'une couche d'oxydes de cuivre ultrasensibles, des lames de cuivre recouvertes soit d'oxydes de cuivre simplement

sensibles, soit d'iodures de cuivre. Nous aurons ici l'occasion de mettre en évidence les caractères qui permettent de distinguer les oxydes de cuivre ultrasensibles des oxydes de cuivre simplement sensibles.

§ 1.

Méthode des concentrations progressives.

La méthode consiste à déterminer par le calcul la concentration d'un liquide qui est additionné successivement d'une série de solutions de concentrations connues d'un même corps. Elle présente l'avantage de faire connaître rapidement l'allure du phénomène photo-électrique relativement à la concentration de l'électrolyte.

A. *Exposé analytique.*

Nous opérons à l'aide de solutions normales N contenant un équivalent gramme dans un litre de solution.

Soit c le degré de concentration de la solution considérée relativement à la solution normale.

Ainsi la concentration d'une solution quelconque sera représentée par le symbole cN, dans lequel N dépend de la nature, c de la quantité du corps dissous par rapport à N.

Supposons une série de solutions

$$c_1 N,\ c_2 N,\ \ldots,\ N,\ \ldots\ c_n N,$$

dans lesquelles les quantités

$$c_1,\ c_2,\ \ldots,\ 1,\ \ldots,\ c_n,$$

satisfont aux conditions

$$c_1 < c_2 < \ldots < 1 < \ldots < c_n.$$

L'addition des solutions se fait, par exemple, à l'aide d'un compte-gouttes. On peut ainsi suivre rapidement l'allure du phénomène photo-électrique.

Soit α le nombre de gouttes contenues dans 1 centimètre cube. Chaque goutte occupera un volume de $\frac{1}{\alpha}$ centimètre cube.

Pour plus de généralité, nous tenons compte de la viscosité des solutions aqueuses qui dépend de leur concentration.

Désignons par $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$, le nombre de gouttes contenues dans un centimètre cube des solutions de concentrations respectives :

$$c_1N,\ c_2N,\ \ldots,\ N,\ \ldots\ c_nN.$$

Les quantités $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$, sont déterminées par des expériences préalables.

Soient $a_1, a_2, \ldots, a_n$ le nombre de gouttes additionnées des solutions correspondant aux mêmes indices de concentration.

On admet aussi qu'après l'addition de a_1 gouttes de la solution c_1N, on passe à la solution immédiatement plus concentrée : c_2N. La même hypothèse est appliquée aux quantités $a_2, a_3 \ldots, a_n$ lors du passage à la solution suivante.

Soit V le volume, exprimé en centimètres cubes, d'eau distillée privée d'air contenue dans l'actinomètre au début d'une expérience.

Après l'addition d'une goutte de la solution c_1N, l'électrolyte aura une concentration de

$$\frac{\frac{c_1}{\alpha_1}}{V + \frac{1}{\alpha_1}} N.$$

L'addition d'une seconde goutte de la solution c_1N donnera à l'électrolyte une concentration de

$$\frac{\frac{2c_1}{\alpha_1}}{V + \frac{2}{\alpha_1}} N.$$

En poursuivant le même raisonnement jusqu'à la a_1 goutte additionnée de la solution c_1N, l'électrolyte aura, à ce moment, une concentration de

$$\frac{\frac{a_1 c_1}{\alpha_1}}{V + \frac{a_1}{\alpha_1}} N.$$

Nous avons admis, par hypothèse, qu'on passe à la solution c_2N après l'addition de a_1 gouttes de la solution c_1N.

L'addition d'une goutte de la solution c_2N au liquide précédent lui donne une concentration de

$$\frac{\frac{a_1 c_1}{\alpha_1} + \frac{c_2}{\alpha_2}}{V + \frac{a_1}{\alpha_1} \frac{1}{\alpha_2}} N.$$

Et l'addition de a_2 gouttes de la solution c_2N portera la concentration à

$$\frac{\frac{a_1 c_1}{\alpha_1} + \frac{a_2 c_2}{\alpha_2}}{V + \frac{a_1}{\alpha_1} + \frac{a_2}{\alpha_2}} N.$$

On voit aisément la formule générale qui se dégage de cette analyse.

L'addition de a_1, a_2, ... a_{n-1}, a_n gouttes des solutions respectives c_1N, c_2N, ... c_{n-1}N, c_nN, effectuées dans un ordre quelconque, fournira un liquide de concentration

$$\frac{\frac{a_1c_1}{\alpha_1} + \frac{a_2c_2}{\alpha_2} + \frac{a_3c_3}{\alpha_3} + \ldots + \frac{a_nc_n}{\alpha_n}}{V + \frac{a_1}{\alpha_1} + \frac{a_2}{\alpha_2} + \frac{a_3}{\alpha_3} + \ldots + \frac{a_n}{\alpha_n}} N$$

ou encore

$$\frac{\sum_{n=1}^{n=n} \frac{a_nc_n}{\alpha_n}}{V + \sum_{n=1}^{n=n} \frac{a_n}{\alpha_n}} N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Cette formule peut se simplifier en supposant

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_n = \alpha,$$

$$\frac{\sum_{n=1}^{n=n} a_nc_n}{\alpha V + \sum_{n=1}^{n=n} a_n} N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

L'hypothèse précédente n'est exacte que si les solutions ont le même degré de viscosité. Pour celles qui ne présentent pas cette propriété, l'hypothèse est encore exacte si l'on emploie, par exemple, un compte-gouttes qui la réalise.

En donnant à n les valeurs 1, 2, ..., n, on obtient la série

des concentrations progressives correspondant au passage d'une solution à la solution suivante :

$$\left.\begin{array}{l} n=1 \ldots \dfrac{a_1c_1}{\alpha V + a_1} N \\[2ex] n=2 \ldots \dfrac{a_1c_1 + a_2c_2}{\alpha V + a_1 + a_2} N \\[2ex] n=3 \ldots \dfrac{a_1c_1 + a_2c_2 + a_3c_3}{\alpha V + a_1 + a_2 + a_3} N \\[2ex] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\[2ex] n=n \ldots \dfrac{\sum_{n=1}^{n=n} a_nc_n}{\alpha V + \sum_{n=1}^{n=n} a_n} N \end{array}\right\} \ldots (3)$$

Le tableau complet des concentrations progressives s'obtient en faisant dans chacune des formules (3)

$$\begin{array}{l} a_1 = 1, 2, 3, \ldots, (a_1 - 1), a_1 \\ a_2 = 1, 2, \ldots, (a_2 - 1), a_2 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_n = 1, 2, 3, \ldots, (a_n - 1), a_n. \end{array}$$

L'application d'une valeur a, par exemple a_3, suppose l'addition antérieure des a_1 et a_2 gouttes des solutions correspondantes; en sorte que pour obtenir la suite des valeurs successives de la concentration du liquide, il suffit de parcourir les cases du tableau suivant de la gauche vers la droite et de haut en bas.

	$a = 1$	$a = 2$	$a = 3$	...	$a = a$
$n = 1$	$\frac{c_1}{\alpha V + 1} N$	$\frac{2c_1}{\alpha V + 2} N$	$\frac{3c_1}{\alpha V + 3} N$	...	$\frac{a_1 c_1}{\alpha V + a_1} N$
$n = 2$	$\frac{a_1 c_1 + c_2}{\alpha V + a_1 + 1} N$	$\frac{a_1 c_1 + 2c_2}{\alpha V + a_1 + 2} N$	$\frac{a_1 c_1 + 3c_2}{\alpha V + a_1 + 3} N$	...	$\frac{a_1 c_1 + a_2 c_2}{\alpha V + a_1 + a_2} N$
.....	....	....	....	...	....
.....	....	....	....	...	....
$n = n$	$\frac{c_n + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n c_n}{\alpha V + 1 + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n} N$	$\frac{2c_n + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n c_n}{\alpha V + 2 + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n} N$	$\frac{3c_n + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n c_n}{\alpha V + 3 + \sum_{n=1}^{n=n-1} a_n} N$	...	$\frac{\sum_{n=1}^{n=n} a_n c_n}{\alpha V + \sum_{n=1}^{n=n} a_n} N$

(4)

B. *Exemple numérique.*

Supposons que les circonstances des opérations réclament l'emploi de solutions allant de $^1/_{1\,000\,000}$ N à 15 N. Le cas s'est présenté dans nos expériences sur l'acide acétique employé en solutions normales équivalentes.

Si l'on choisit $n = 5$, on pourra adopter les degrés de concentration suivants :

$$c_1 = \frac{1}{1{,}000{,}000}$$

$$c_2 = \frac{1}{10{,}000}$$

$$c_3 = \frac{1}{100}$$

$$c_4 = 1$$

$$c_5 = 15.$$

Le rapport d'une solution à la suivante est de 100, sauf celui des deux dernières, qui vaut 15.

Dans ces conditions l'addition d'une goutte d'une solution quelconque équivaut à l'addition de 100 gouttes de la solution de concentration immédiatement inférieure, du moins en ce qui concerne la quantité d'acide ajoutée.

D'autre part, il convient d'opérer avec une rapidité suffisante pour réduire l'effet perturbateur résultant de la rentrée de l'air dans le liquide. Dans ce but, les additions sont effectuées en deux opérations d'une goutte d'abord et de neuf gouttes ensuite. Les termes $a_1, a_2, \ldots, a_n$, passent donc successivement par les valeurs 1 et 10.

Nous admettons ainsi que $\alpha = 20$, c'est-à-dire que 1 centimètre cube, contienne 20 gouttes de la solution titrée en opérant au compte-gouttes approprié.

Enfin, nous supposons que le volume V de l'eau distillée soit de 15 c. c.

L'application de ces données aux formules (4) donne le tableau complet des concentrations progressives de l'électrolyte.

Concentrations.	Nombre de gouttes additionnées	
	$a = 1$	$a = 9$
$C_1 = \frac{1}{1,000,000}$	$\frac{1}{301,000,000}$ N	$\frac{1}{31,000,000}$ N
$C_2 = \frac{1}{10,000}$	$\frac{11}{31,100,000}$ N	$\frac{101}{32,000,000}$ N
$C_3 = \frac{1}{100}$	$\frac{1,101}{32,100,000}$ N	$\frac{10,101}{33,000,000}$ N
$C_4 = 1$	$\frac{110,101}{33,100,000}$ N	$\frac{1,010,101}{34,000,000}$ N
$C_5 = 15$	$\frac{2,510,101}{34,100,000}$ N	$\frac{16,010,101}{35,000,000}$ N

En pratique, lorsque l'allure du phénomène photo-électrique se modifie, on a eu soin de faire des additions de quantités très minimes de solutions. La concentration se rapportant aux points caractéristiques des diagrammes qui vont suivre a été déterminée ainsi avec une grande approximation.

C. *Précision de la méthode.*

On peut se demander si les manipulations qu'entraîne l'application de la méthode n'entachent pas les résultats d'erreurs appréciables. Ces manipulations comportent la suite des opérations : 1° retirer les lames de l'actinomètre ; 2° additionner la solution ; 3° laisser les lames exposées à l'air pendant cette addition ; 4° remonter l'actinomètre.

Pour déterminer les erreurs auxquelles ces opérations peuvent donner lieu, nous avons, de temps en temps, effectué des essais de contrôle ; ceux-ci consistaient dans quelques additions d'un certain nombre de gouttes d'eau distillée. Ces additions ont été réparties le long d'un essai complet. La déviation observée au galvanomètre était la même avant et après chacune de ces additions.

L'addition des gouttes d'eau distillée correspond à une augmentation du volume initial V du liquide. Pour en tenir compte dans les formules précédentes, il suffit d'ajouter un terme correspondant.

Nous avons fait observer auparavant qu'au bout de deux heures environ l'air est rentré en dissolution dans le liquide, d'après les conditions de nos essais. Cependant on peut admettre, au moins pour les solutions des corps que nous avons expérimentés (les acides forts et la potasse caustique), que dans une expérience menée rapidement, la petite quantité d'air dissoute a un effet négligeable en présence de celui qui se rapporte au corps dissous. En effet, on a obtenu les mêmes valeurs de l'intensité du courant photo-électrique en opérant, soit directement sur un électrolyte ayant une concentration donnée, soit par l'application de la méthode jusqu'à obtenir la même concentration.

Cet accord des résultats fournit une preuve que l'air rentré en dissolution a un effet négligeable dans les conditions de nos expériences.

La mesure du volume V de l'eau distillée au commencement d'une expérience nécessite l'emploi de récipients gradués. En effet, une partie du liquide s'évapore pendant son refroidissement dans le vide relatif. Lorsque le récipient de l'actinomètre n'est pas gradué ou lorsqu'on veut éviter une redissolution de l'air dans le liquide pendant le transvasement, on procédera en sens inverse. Le volume de l'électrolyte sera mesuré à la fin de l'expérience.

Par une substitution facile à imaginer, on trouvera les formules de concentration qu'il conviendra d'employer dans ce cas.

§ 2.

Résultat des expériences.

La méthode des concentrations progressives a été appliquée notamment à des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'acide acétique. Ces expériences révèlent l'allure du phénomène photo-électrique (fig. 3). Les ordonnées du diagramme sont proportionnelles à la déviation δ du galvanomètre ; mais les abscisses représentent la concentration c de l'électrolyte suivant une échelle variable. On a adopté cette échelle variable afin de pouvoir représenter les différentes phases du phénomène sur un graphique de dimensions réduites.

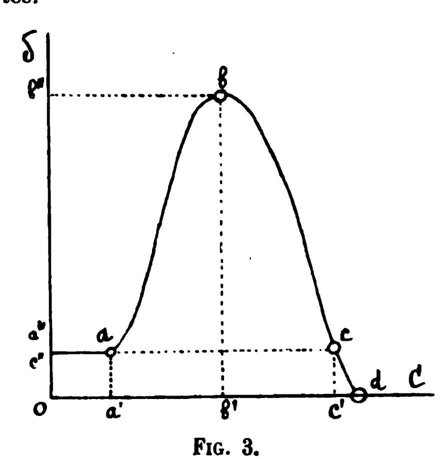


Fig. 3.

Diagramme de l'allure du phénomène photo-électrique sous l'influence du degré de concentration de l'électrolyte. Lames ultrasensibles.

L'aspect de ce diagramme montre que l'intensité du courant d'abord constante (branche à effet constant $a''a$) augmente ensuite (branche ascendante ab), pour atteindre un maximum b, puis diminue (branche descendante bd) pour tendre vers zéro d.

Nous sommes à présent en possession d'éléments qui vont nous permettre de distinguer les lames ultrasensibles des lames simplement sensibles.

Les *lames ultrasensibles* sont celles qui, outre les conditions de préparation signalées auparavant (p. 17), présentent la *branche ascendante* dans le développement des phénomènes photo-électriques. Cette branche ascendante *ab* est suivie d'ordinaire d'une *branche descendante bd.*

Si l'allure du phénomène ne comporte qu'une *branche descendante*, on aura affaire à des *lames simplement sensibles* (fig. 4).

Grâce au calcul, on a pu déterminer les concentrations des solutions correspondant aux points caractéristiques des diagrammes. Ces points caractéristiques sont (fig. 3) : *a* l'origine de la branche ascendante, le maximum *b*, le point *c* de retour à l'effet initial, enfin le point *d* d'origine d'effet nul.

Tableau de la concentration C *de l'électrolyte et des déviations* δ *du galvanomètre correspondant aux points caractéristiques du diagramme* (fig. 3).

Lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles.

Électrolytes.	*a* (*)		*b*		*c*		*d*
	Solutions normales. *a'*	Déviations δ du galvanomètre. *a''*	Solutions normales. *b'*	Déviations δ du galvanomètre. *b''*	Solutions normales. *c'*	Déviations δ du galvanomètre. *c''*	Solutions normales. *d*
Acide chlorhydr.	$\frac{1}{650,000}$	mm 9.1	$\frac{1}{1,400}$	mm 93.2	$\frac{1}{50}$	mm 9.1	$\frac{1}{10}$
— nitrique .	$\frac{1}{643,000}$	10.7	$\frac{1}{1,430}$	112.4	$\frac{1}{50}$	10.7	$\frac{1}{10}$
— sulfurique	$\frac{1}{650,000}$	9.4	$\frac{1}{1,500}$	90.1	$\frac{1}{47}$	9.4	$\frac{1}{8}$
— acétique .	$\frac{1}{620,000}$	8.3	$\frac{1}{1,600}$	87.6	$\frac{1}{2}$	8.3	9

(*) Des essais nous ont permis de constater que la concentration des

Pour des solutions plus concentrées que celles qui se rapportent au point *d*, l'effet est toujours nul. Dans ce cas, on a même observé que les lames changent d'aspect.

Ainsi lorsque des lames ultra-sensibles ont été plongées pendant environ une demi-heure dans une solution dixième normale d'un acide fort, la branche ascendante n'apparaît même plus dans les expériences. Ces lames dégénéraient ainsi par cette simple immersion en lames simplement sensibles.

Nous avons même observé que des lames ultrasensibles, plongées pendant trois heures dans une solution huitième normale d'acide sulfurique, deviennent insensibles aux phénomènes photo-électriques. Cette immersion prolongée avait modifié la surface des lames, notamment leur coloration. Ainsi ces lames, qui étaient noires quand elles présentaient le caractère de lames ultrasensibles, sont devenues rougeâtres. Mais, au cours de leur préparation, elles ont cet aspect rougeâtre quand elles sont recouvertes d'oxyde cuivreux (p. 17). Or, M. G. Schmidt a constaté que l'oxyde cuivreux n'est pas photo-électrique (*). Nos essais ont confirmé ce fait.

On peut donc admettre que l'attaque subie par la lame de la part de l'acide a déterminé la disparition de la mince couche d'oxyde de cuivre, suroxydé par la chaleur, pour faire réapparaître la couche d'oxyde cuivreux sous-jacente.

Enfin, des lames de platine recouvertes d'oxyde cuivrique qui se comportent à la façon de lames ultrasensibles, quand on les plonge dans une solution faiblement acidulée, ne mon-

---

solutions, au moins d'acides forts, correspondant au point caractéristique *a* qui mesure la sensibilité des actinomètres électro-chimiques, est de l'ordre de grandeur du révélateur des mêmes solutions : le papier de tournesol.

(*) G. Schmidt, *loc. cit.*

trent plus de branche ascendante dans une solution de potasse caustique (fig. 4).

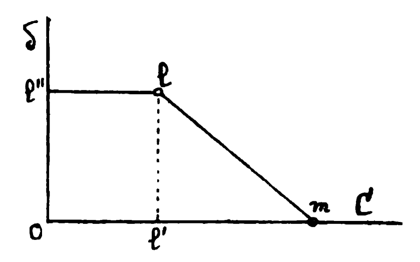


FIG. 4.
Diagramme de l'allure du phénomène photo-électrique sous l'influence du degré de concentration de l'électrolyte. Lames simplement sensibles.

Tableau de la concentration C *de l'électrolyte et des déviations* δ *du galvanomètre correspondant aux points caractéristiques du diagramme* (fig. 4).

Lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles.

ÉLECTROLYTE.	*l*		*m*
	Solutions normales *l'*	Déviations δ du galvanomètre *l''*	Solutions normales *m*
Potasse caustique . .	$\frac{1}{1{,}400}$	mm 9.3	$\frac{1}{5}$

Ainsi *les lames ultrasensibles peuvent présenter les caractères photo-électriques de lames simplement sensibles, soit par le choix d'un électrolyte convenable, soit par une immersion pendant un temps donné dans une solution de concentration convenable. Si la durée de l'immersion ou la concentration de la solution sont suffisantes, les lames peuvent même devenir complètement insensibles aux phénomènes photo-électriques.*

Les lames de cuivre recouvertes de cuivre oxydé que nous avons appelées lames simplement sensibles, et les lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre ne présentent pas la branche ascendante ou ne la présentent que faiblement (fig. 4). Ce fait se présente tant pour les solutions de potasse caustique que pour celles des acides que nous venons d'expérimenter.

Les points caractéristiques de ce diagramme sont : *l*, l'origine de la branche descendante (*l*, *m*) et *m* l'effet nul. La branche *l'' l* constitue la branche à l'effet constant ou est formée d'une branche légèrement ascendante.

Tableau de la concentration C *de l'électrolyte et des déviations* δ *du galvanomètre correspondant aux points caractéristiques du diagramme* (fig. 4).

Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles.

Électrolytes.	*l*		*m*
	Solutions normales *l'*	Déviations δ du galvanomètre *l''*	Solutions normales *m*
Acide chlorhydrique. .	$\frac{1}{250}$	40.1 mm	$\frac{1}{20}$
Acide nitrique . .	$\frac{1}{320}$	35.3	$\frac{1}{23}$
Acide sulfurique. . .	$\frac{1}{180}$	70.3	$\frac{1}{40}$
Acide acétique . . .	$\frac{1}{10}$	46.2	6
Potasse caustique . .	$\frac{1}{120}$	35.5	$\frac{1}{8}$

Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.

Électrolytes.	l		m
	Solutions normales l'	Déviations δ du galvanomètre l''	Solutions normales m
Acide chlorhydrique. .	$\frac{1}{16,500}$	mm 18.2	$\frac{1}{205}$
Acide nitrique . . .	$\frac{1}{14,000}$	22.3	$\frac{1}{300}$
Acide sulfurique. . .	$\frac{1}{20,000}$	14.3	$\frac{1}{400}$
Acide acétique . . .	$\frac{1}{2}$	17.7	12
Potasse caustique . .	$\frac{1}{80}$	14.2	$\frac{1}{7}$

N. B. — L'acide acétique présente à l'égard des lames de cuivre ioduré une allure moins régulière que celle qui se rapporte aux autres observations.

§ 3.

Conclusions.

Le tableau des observations effectuées sur les lames ultra-sensibles montre que la branche d'effet constant et la branche ascendante sont indépendantes de la nature de l'acide. Les concentrations des solutions qui se rapportent à cette phase du phénomène photo-électrique sont très faibles. Probable-

ment que la dissociation électrolytique joue ici un rôle important.

Au contraire, les résultats fournis par la branche descendante présentent beaucoup d'analogie pour les divers acides forts expérimentés ; mais ils sont très différents si l'on compare les valeurs obtenues pour l'acide acétique et celles obtenues pour les acides forts.

Pour ce qui concerne l'action de l'acide acétique, nous savons que les phénomènes sont complexes lorsqu'il s'agit de fortes concentrations comme celles observées pour l'effet photo-électrique nul (*).

Nous rappelons aussi les modifications profondes subies par les lames, quant à leur coloration et quant à leur manière de se comporter dans les actinomètres, lors de leur immersion préalable dans une solution dixième normale d'acide fort.

Sans doute, l'action des molécules non dissociées prend une part prépondérante dans l'accomplissement du phénomène photo-électrique qui se rapporte à la branche descendante.

(*) M. A. de Hemptinne a étudié l'influence de la concentration sur la vitesse de réaction. Il a établi par l'action de l'iodure de potassium que pour des concentrations d'acide acétique supérieures à 50 °/₀, la loi de Guldberg et Waage n'est certainement plus vérifiée. (Voir *Bulletin de l'Académie royale de Belgique,* 3e sér., t. XXXV, 1898, p. 876.)

TROISIÈME PARTIE.

Influence des gaz dissous dans les électrolytes.

§ 1.

Expériences a l'aide d'air atmosphérique.

On sait que l'air atmosphérique existe en dissolution dans les solutions aqueuses qui sont mises en contact avec lui. Comme l'air nous entoure de toutes parts, les solutions aqueuses que nous utilisons en renferment. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'influence de cet air dissous qui est loin d'être négligeable, comme nous allons le voir.

Les essais ont porté sur des lames de cuivre iodurées et sur des lames de cuivre recouvertes d'une couche d'oxydes de cuivre ultrasensibles. On a également essayé des lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles.

L'expérience comprend au total sept lectures. Les deux premières lectures, exécutées à cinq minutes d'intervalle, ont pour but de vérifier la constance du courant photo-électrique On poursuit l'essai en effectuant quatre injections de $^1/_2$ litre d'air environ. Chaque injection dure près de trente secondes. Une lecture est faite après chaque injection. Enfin, on fait une lecture de contrôle cinq minutes après l'observation qui se rapporte à la dernière injection. On a eu soin de laisser l'actinomètre en place au cours de ces opérations.

En général, un essai relatif à un appareil donné comprend au moins quatre expériences successives. La première et la troisième expérience se font en opérant sur l'électrolyte privé d'air. La seconde et la quatrième expérience portent sur le même électrolyte contenant de l'air en dissolution. On réalise ainsi un contrôle des résultats.

Toutes les opérations qui se rapportent à un même tableau ont été effectuées sur les mêmes lames dans l'ordre des colonnes (1 à 8).

On a obtenu des résultats dans le genre de ceux observés dans l'étude de l'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte.

Les lames de cuivre recouvertes de cuivre ioduré manifestent la *branche descendante;* elles apparaissent donc comme des *lames simplement sensibles.*

Au contraire, les lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre *ultrasensibles* sont limitées à la *branche ascendante;* ici le phénomène ne révèle pas de *branche descendante.*

Si les lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ont été refroidies brusquement, la présence d'air dans le liquide ne modifie guère l'intensité du courant photo-électrique. Les diagrammes sont alors caractérisés par une *branche à effet constant.*

Tableaux se rapportant à l'injection d'air atmosphérique.

1. Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles.
 a. Électrolyte : solution centième normale de chlorure de sodium.

Ordre des lectures.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres).			
	Solution privée d'air. 1	Solution ordinaire. 2	Solution privée d'air. 3	Solution ordinaire. 4
1	60 2	200.5	55.2	175.5
2	60.2	190.8	59.3	170.8
3	81.8	180.5	96.4	180.3
4	120.3	181.2	165	177
5	155.3	190.4	180.6	180.8
6	157.5	189.8	182.9	182.7
7	158.7	190.3	190	181.2

b. Électrolyte : eau distillée.

Ordre des lectures.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres).			
	Solution privée d'air. 5	Solution ordinaire. 6	Solution privée d'air. 7	Solution ordinaire. 8
1	49	154.2	52.8	163 4
2	48.3	156.4	61.7	167.5
3	60.9	162.9	90.3	169.2
4	85.4	160.3	136	165.9
5	128.9	160.7	165.2	172.3
6	142.6	157.4	163.6	168.7
7	140.4	154.1	162.5	164.7

2. Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles.

Ces lames donnent lieu à un phénomène photo-électrique dont l'intensité ne change pas, que l'électrolyte renferme ou non de l'air dissous. Le tableau des résultats ne présente pas d'intérêt, car il est formé de nombres gravitant autour de 150 millimètres (déviation δ du galvanomètre).

3. Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.

a. Électrolyte : solution centième normale de chlorure de sodium.

Ordre des lectures.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres).			
	Solution privée d'air. 1	Solution ordinaire. 2	Solution privée d'air. 3	Solution ordinaire. 4
1	41	14	34	11.2
2	38.3	15.2	36.2	12.4
3	21.2	15	25.4	13.1
4	15.7	15.1	17	13
5	11.3	14.5	16.8	13.1
6	10.5	14.2	13.1	12.4
7	10.3	14	12	12.2

b. Électrolyte : eau distillée.

Ordre des lectures.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres).			
	Solution privée d'air. 5	Solution ordinaire. 6	Solution privée d'air. 7	Solution ordinaire. 8
1	32.3	5.1	22.1	7
2	29.2	5.2	23	8.1
3	18.1	5.1	8.3	8
4	13	4.9	6	8.2
5	11.2	4.9	5.5	8.3
6	10.3	5	5.3	7.5
7	10	5.1	5	7.2

Les résultats fournis par ces tableaux montrent l'influence importante de l'air dissous dans les électrolytes par rapport au développement des phénomènes photo-électriques.

En effet, considérons les actinomètres à lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles. L'injection d'air atmosphérique fait passer l'intensité du courant de la valeur 1 à la valeur 3 environ. Cette dernière valeur est obtenue directement si l'on opère sur l'électrolyte contenant de l'air dissous.

Mais il en est tout autrement si l'on examine la manière de se comporter des appareils à lames de cuivre recouvertes d'iodures du même métal. La présence d'air dans l'électrolyte diminue la grandeur du phénomène, approximativement, de la valeur 3 à la valeur 1.

§ 2.

EXPÉRIENCES A L'AIDE D'AIR PRIVÉ D'ACIDE CARBONIQUE.

Les expériences relatées dans la seconde partie de ce travail ont montré que la branche ascendante obtenue sur des lames ultrasensibles ne se manifeste qu'à l'égard des solutions acides. Ce fait nous a fait supposer que l'influence de l'air atmosphérique dissous dans les solutions pouvait provenir de

l'acide carbonique qui le compose. Dans le but de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, on a injecté successivement dans un actinomètre de l'air lavé dans une solution concentrée de potasse caustique et de l'air atmosphérique ordinaire. De l'eau distillée privée d'air servait d'électrolyte.

Tableau se rapportant à l'injection d'air lavé et non lavé.

SUITE des OPÉRATIONS.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres).		
	Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles. 1	Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles. 2	Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre. 3
Première lecture	10.3	34.0	17.2
Deuxième lecture	10.2	35.1	17.0
Injection d'air lavé . . .	11.3	34.7	12.0
Id. . . .	11.5	33.8	9.3
Id. . . .	11.4	34.3	5.7
Sixième lecture	11.7	34.5	4.8
Injection d'air non lavé . .	19.2	35.2	4.1
Id. . .	32.0	36.3	3.7
Id. . .	41.9	35.0	2.4
Dixième lecture	39.3	35.4	2.7

Les résultats de la colonne 1 montrent que la branche ascendante observée sous l'injection d'air atmosphérique à propos des lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles paraît provenir de l'acide carbonique contenu dans l'air.

En effet, l'air lavé ne modifie guère l'intensité du courant photo-électrique, alors que l'air non lavé donne lieu à la branche ascendante.

Les déviations δ du galvanomètre renseignées dans la colonne 2 du même tableau révèlent une sensibilité uniforme pour les lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles vis-à-vis de l'air lavé et de l'air non lavé.

Enfin les lames de cuivre recouvertes de cuivre ioduré manifestent déjà la branche descendante sous l'injection d'air lavé (colonne 3). Sans doute que l'oxygène ou l'azote de l'air ont une action sur ces lames. Nous examinerons ce point dans le paragraphe suivant.

Dans le but de compléter ces essais, nous avons fait des injections d'acide carbonique. Ce gaz a été préparé par l'action de l'acide sulfurique dilué sur la craie moulue. Un flacon laveur contenant de l'eau distillée et une colonne dessiccatrice renfermant du chlorure de calcium ont été placés sur le trajet du gaz.

Chaque injection comportait un volume de 30 centimètres cubes et était suivie d'une lecture au galvanomètre.

Tableau se rapportant à l'injection d'acide carbonique.

SUITE des OPÉRATIONS.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres).		
	Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles. 1	Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles. 2	Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre. 3
Première lecture	8.5	43.2	16.0
Deuxième lecture	8.7	43.0	16.0
Première injection	81.3	43.1	4.8
Deuxième injection	62 7	41.9	2.9
Troisième injection	59.0	39.6	1.1
Quatrième injection	58.4	36.4	0
Septième lecture	58.2	35.8	0

Les résultats de ce tableau s'accordent avec ceux obtenus jusqu'ici. Les lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles montrent bien la branche ascendante et même une portion de la branche descendante. De même la branche descendante des lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles commence à se dessiner. C'est probablement par suite de la limite de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau que l'allure du phénomène photo-électrique ne peut se poursuivre au delà le long de la branche descendante.

Les lames de cuivre recouvertes de cuivre ioduré donnent lieu à une branche descendante allant jusqu'à l'effet nul.

§ 3.

Injection de gaz ionisés et non ionisés.

Étant donnés les travaux modernes sur l'ionisation des gaz, nous avons étudié l'influence de gaz ionisés et de gaz non ionisés dissous dans les électrolytes des actinomètres. La différence d'effet observé pour les deux gaz pourra être attribuée à l'ionisation.

Les gaz expérimentés sont l'oxygène et l'hydrogène.

Afin de préciser les conditions de nos expériences, nous donnons le mode de préparation de ces gaz.

Hydrogène. — L'hydrogène a été préparé dans l'appareil de Kipp par l'action de l'acide sulfurique dilué sur le zinc. L'épuration du gaz a été effectuée par son passage successif dans : 1° une solution acidulée de bichromate de potassium formée

d'une partie d'une solution normale de bichromate de potassium et de quatre parties d'acide sulfurique concentré; 2° une solution concentrée de potasse caustique; 3° de l'eau distillée et 4° une colonne dessiccatrice contenant du chlorure de calcium.

Oxygène. — On a produit ce gaz par l'action de la chaleur sur un mélange par parties égales de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse. Les flacons laveurs contenaient une solution concentrée de potasse caustique et de l'eau distillée. Enfin du chlorure de calcium était destiné à dessécher le gaz.

Les expériences portent sur des lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles, des lames de cuivre oxydées simplement sensibles et des lames de cuivre recouvertes d'iodures du même métal.

On a choisi l'eau distillée privée d'air comme électrolyte, dans le but d'éviter la formation de composés complexes. Les corps qui peuvent réagir les uns sur les autres se réduisent ainsi au gaz injecté et à l'eau ou à ses constituants : l'oxygène et l'hydrogène.

Nous avons employé le procédé d'observation décrit dans la marche d'une expérience (p. 21) et au début de cette troisième partie (p. 50).

Dans le but de faire connaître les résultats de nos essais d'une manière à la fois parlante et précise, nous les avons figurés par des diagrammes auxquels nous avons joint les tableaux des valeurs observées.

Dans les diagrammes qui vont suivre, les volumes de gaz injectés sont représentés en abscisses, les chiffres 1, 2, 3 et 4 correspondant à des injections successives d'un $^1/_2$ litre environ chacune. On a porté en ordonnées les valeurs des déviations δ du galvanomètre.

Diagrammes et tableaux des résultats se rapportant à l'injection de gaz non ionisés.

1. Lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles.

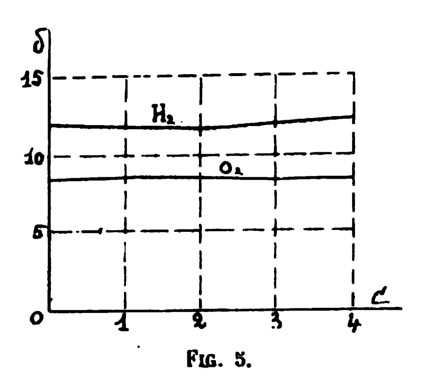


Fig. 5.

Ordre des lectures.	Abscisses du diagramme.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres)	
		Oxygène.	Hydrogène.
1	0	8	11 7
2		8.2	12.3
3	1	7.9	11.2
4	2	7.8	10 7
5	3	8.1	11.3
6	4	8	12.1
7		8.2	11.9

2. Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles.

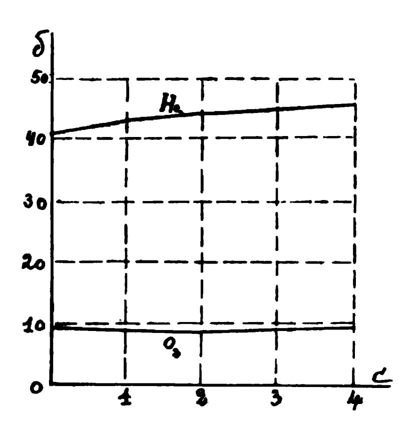


Fig. 6.

Ordre des lectures.	Abscisses du diagramme.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres)	
		Oxygène.	Hydrogène.
1	0	10.1	40.7
2		9.8	41
3	1	9.7	42.9
4	2	9.1	43.3
5	3	9.6	44.2
6	4	9.7	45.1
7		9.3	46


3. Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.

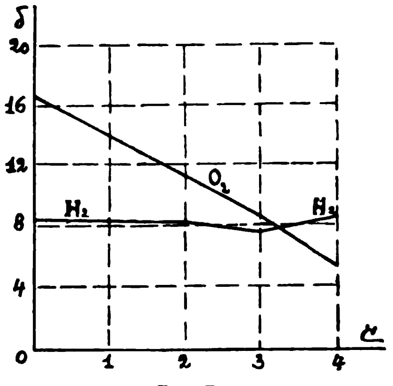


Fig. 7.

Ordre des lectures.	Abscisses du diagramme.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres)	
		Oxygène.	Hydrogène.
1	0	16	8.2
2		17.2	8.7
3	1	14.3	8.3
4	2	11.2	8.2
5	3	8.9	7.5
6	4	5.7	8.5
7		4.9	9

L'hydrogène donne lieu à une branche à effet constant à l'égard de toutes les lames mises en expérience. Il en est de même de l'oxygène vis-à-vis des lames recouvertes d'oxydes de cuivre; mais ce gaz donne lieu à une branche descendante pour les lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.

Ce dernier résultat confirme ceux du tableau de l'injection d'air privé d'acide carbonique (p. 54).

Ainsi, non seulement l'acide carbonique, mais aussi l'oxygène a une action sur la couche de cuivre iodurée, lorsqu'ils sont dissous dans les liquides des actinomètres.

L'ozone et l'hydrogène ionisé ont été mis en expérience. Ces gaz ionisés ont été obtenus en faisant circuler un courant du gaz simple qui a fait l'objet des essais précédents dans l'ozonateur de Berthelot. Ainsi la différence d'effet observé sur le gaz simple et sur le même gaz ionisé peut être attribuée à l'ionisation.

Diagrammes et tableaux des résultats se rapportant à l'injection de gaz ionisés.

1. Lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles.

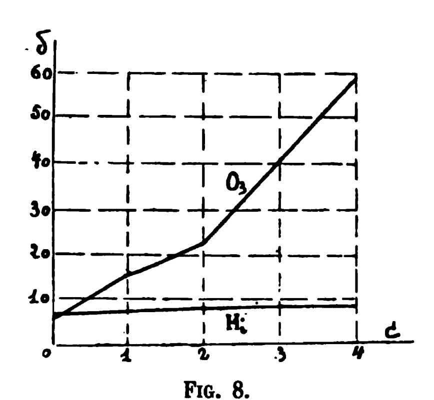


FIG. 8.

ORDRE DES LECTURES.	ABSCISSES DU DIAGRAMME.	DÉVIATIONS δ DU GALVANOMÈTRE (en millimètres)	
		Ozone.	Hydrogène ionisé.
1	0	6.9	7.5
2		7.2	7.3
3	1	14.2	8
4	2	21	8.5
5	3	40.4	9.2
6	4	57.8	8.8
7		58.1	8 7

2. Lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre simplement sensibles.

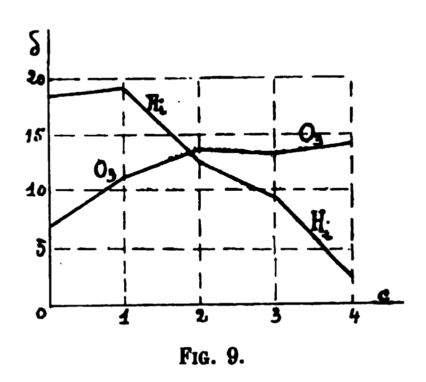


Fig. 9.

Ordre des lectures.	Abscisses du diagramme.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres)	
		Ozone.	Hydrogène ionisé.
1	0	6.9	18.1
2		7	18.3
3	1	11.4	19
4	2	14.2	13.4
5	3	13.7	8.7
6	4	14.6	3
7		14.2	2.6

3. Lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre.

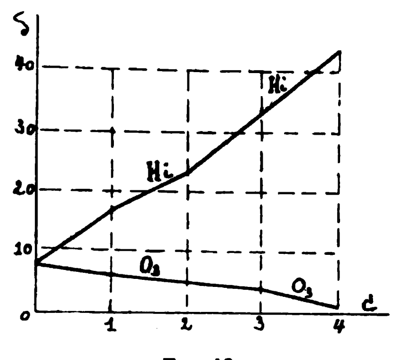


Fig. 10.

Ordre des lectures.	Abscisses du diagramme.	Déviations δ du galvanomètre (en millimètres)	
		Ozone.	Hydrogène ionisé.
1	0	8	7.8
2		7.9	7.9
3	1	6.2	17.3
4	2	4.7	23
5	3	3.1	32.4
6	4	0.5	42.7
7		0.6	43.1

§ 4.

Conclusions.

Les gaz, notamment l'air atmosphérique, dissous dans les électrolytes ont, en général, une grande influence dans les actinomètres électro-chimiques. Cette influence est fort variable et dépend de la nature du gaz dissous.

Les résultats qui se rapportent à l'air atmosphérique se ramènent, en dernière analyse, à l'influence importante de l'acide carbonique sur toutes les lames expérimentées et à celle de l'oxygène sur les lames de cuivre recouvertes d'iodures du même métal.

Nous avons pu réaliser d'une manière fort simple et fort concluante le contrôle de nos expériences sur l'air dissous. Mais ce contrôle n'est plus possible s'il s'agit de gaz ionisés. En effet, le passage d'un mélange de gaz dans l'ozonateur produit non l'ionisation des composants, mais des composés complexes.

L'ozone dissous se comporte à la manière des acides en donnant lieu à une branche ascendante à l'égard des lames recouvertes d'oxydes de cuivre; l'effet est évidemment moins considérable pour les lames simplement sensibles. En somme, l'effet est tout différent de celui observé pour l'oxygène qui donne lieu à une branche à effet constant. Pour les lames de cuivre recouvertes d'iodures de cuivre, la branche descendante est un peu plus inclinée pour l'ozone que pour l'oxygène.

L'hydrogène ionisé et l'hydrogène non ionisé donnent lieu à une branche à effet constant à l'égard des lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre ultrasensibles. Mais ces gaz se comportent d'une manière différente vis-à-vis des oxydes de cuivre simplement sensibles et des iodures de cuivre. Cette différence dans la manière de se comporter dans les actinomètres nous amène à faire des hypothèses sur les modifications

que l'hydrogène pourrait subir de la part des effluves électriques. L'hydrogène ionisé ne serait-il pas de l'hydrogène à l'état naissant, ou un composé chimiquement défini par la formule H_3, ou un édifice moléculaire plus complexe?

RÉSUMÉ.

De l'ensemble de ce travail, il se dégage les faits suivants :

1° Les métaux purs ne sont pas photo-électriques;

2° La lumière n'a pas d'effet sur l'électrolyte, mais elle modifie brusquement l'état du composé chimique qui recouvre la lame. Ce composé paraît être homogène;

3° L'intensité du courant photo-électrique est indépendante de la distance des lames et varie principalement avec la nature de la couche sensible et avec la résistance du circuit extérieur;

4° Dans les conditions de nos expériences, l'énergie du courant photo-électrique est de l'ordre de grandeur de 10^{-10} watt;

5° La méthode des concentrations progressives permet de déterminer aisément l'allure du phénomène photo-électrique relativement à la nature et à la concentration de l'électrolyte ainsi qu'à la nature de la couche sensible.

Pour les lames de platine recouvertes d'oxydes de cuivre appelés ultrasensibles, l'intensité du courant photo-électrique augmente avec la concentration (*branche ascendante*). Ce phénomène a lieu pour les solutions d'acides très diluées et est indépendant de la nature de l'acide. Au delà de la branche ascendante, si la concentration de l'électrolyte est augmentée, l'effet photo-électrique diminue (*branche descendante*) pour tendre vers zéro.

La branche ascendante disparaît soit pour les solutions de potasse caustique, soit par une immersion préalable des lames dans certaines conditions de concentration et de durée.

Pour des lames de cuivre recouvertes d'oxydes de cuivre appelés simplement sensibles ou recouvertes d'iodures de cuivre, l'intensité du courant photo-électrique diminue quand la concentration de l'électrolyte augmente (*branche descendante*);

6° L'air dissous dans les solutions paraît avoir une influence importante dans certains actinomètres. Cette influence provient de l'acide carbonique à l'égard des lames recouvertes d'oxydes de cuivre. Pour les lames recouvertes d'iodures de cuivre, l'influence de l'air paraît résulter de l'acide carbonique et de l'oxygène;

7° L'oxygène et l'hydrogène paraissent, en général, sans influence sur les lames expérimentées; il n'y a guère que l'oxygène qui donne lieu à une branche descendante à l'égard des lames recouvertes d'iodure de cuivre;

8° L'ozone et l'hydrogène ionisé donnent, en général, un effet fort différent de celui observé pour les gaz simples dont ils proviennent

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de physique de l'Université de Louvain. Je me permets d'exprimer à M. le professeur A. de Hemptinne ma vive reconnaissance pour ses précieux conseils et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner au cours de ces recherches.

SUR LES COMBINAISONS

FORMÉES PAR LES

CORPS HALOGÈNES ENTRE EUX

PAR

Paul LEBEAU

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
CHARGÉ DE COURS A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

(Couronné par la Classe des sciences de l'Académie royale de Belgique, dans la séance du 15 décembre 1905.)

La Classe des sciences avait proposé dans son programme de concours pour 1905 la question suivante :

Compléter par de nouvelles recherches nos connaissances sur les combinaisons formées par les corps halogènes entre eux (Fl . Cl, Br, I).

Le mémoire reçu en réponse à la question porte la devise : *La chimie est une science expérimentale.*

Dans sa séance du 15 décembre 1905 elle a décerné le prix proposé de *mille francs* à l'auteur, M. Paul Lebeau, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie et chargé de cours à la Faculté des sciences de Paris.

SUR LES COMBINAISONS

FORMÉES PAR LES

CORPS HALOGÈNES ENTRE EUX

Parmi les combinaisons que peuvent former entre eux le fluor, le chlore, le brome et l'iode, celles sur lesquelles nos connaissances sont le plus étendues sont, sans contredit, les composés que fournit l'iode avec les trois autres corps simples.

M. Moissan a établi définitivement la formule du fluorure d'iode IF^5 et a fait connaître ses principales propriétés physiques et chimiques.

Les chlorures d'iode ICl et ICl^3 sont aussi bien connus, et leur étude a fait l'objet de nombreux travaux. Le protochlorure d'iode ICl est même utilisé comme réactif en chimie organique, où son rôle a été tout particulièrement mis en lumière par les belles recherches de M. Louis Henry (*).

En revanche, la composition du chlorure de brome n'a jamais été établie d'une façon certaine, et nous ne connaissons

---

(*) J'ai effectivement beaucoup employé ICl, mais c'est Geuther, je crois, qui le premier en a fait usage. (*Liebig's Annalen*, 1862, t. CXXIII, p. 123.) (Note de M. L. Henry.)

rien sur les composés que peut former le fluor avec le chlore et le brome.

Nos recherches ont été entreprises dans le but de combler cette lacune. Elles comprennent l'étude des questions suivantes :

1° Action du fluor sur le chlore;
2° Action du fluor sur le brome;
3° Action du chlore sur le brome.

Nous les exposerons dans cet ordre.

I. — Action du fluor sur le chlore.

Dans son étude des propriétés du fluor, M. Moissan a constaté que si l'on fait arriver du fluor dans une atmosphère de chlore, il n'y a pas de réaction sensible, soit qu'il n'existe pas de composé de chlore et de fluor, soit que la combinaison ne se produise qu'à une température différente. En outre, le fluor, déplaçant le chlore des chlorures métalliques soit à froid, soit à chaud, n'a jamais donné de combinaison avec le chlore ainsi libéré. On peut donc en conclure qu'à la température ordinaire ou à chaud, le fluor et le chlore ne s'unissent pas directement ou indirectement. Nos essais devaient donc avoir logiquement pour but de rechercher quelle serait l'action du fluor sur le chlore à basse température.

Nous avons fait deux séries d'expériences : l'une en opérant en présence d'un excès de chlore, l'autre en présence d'un excès de fluor.

1° *Action du fluor sur le chlore maintenu en excès.*

Expérience I. — L'appareil que nous avons employé comprenait une chambre à réaction en verre constituée par un tube de verre de 2 centimètres de diamètre, fermé à sa partie inférieure. Ce tube, d'une longueur de 20 centimètres, était

terminé à sa partie supérieure par trois tubulures. Deux de ces tubulures étaient verticales et servaient au passage, l'une d'un tube de platine permettant de faire arriver du chlore, l'autre au passage du tube à dégagement de l'appareil à fluor. La troisième tubulure, disposée latéralement, était reliée avec un système de deux condenseurs pouvant être refroidis à des températures différentes et suivis d'un tube de verre portant une série d'ampoules. Entre chaque ampoule le tube était étranglé, afin de faciliter la fermeture de chacune d'elles par un jet de chalumeau à un moment donné.

L'ensemble de ce dispositif est représenté par le schéma ci-dessous (fig. 1).

A la sortie du tube à ampoules, on a adapté un dernier condenseur, constamment refroidi pendant l'expérience au

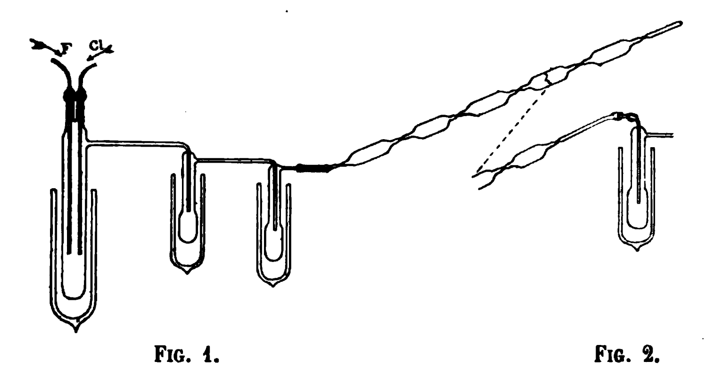


FIG. 1. FIG. 2.

moyen d'air liquide, dans le but d'empêcher l'entrée de l'air humide dans l'appareil (fig. 2).

Les joints étaient faits avec de la paraffine, en ayant soin de ne laisser entre les différents tubes que des espaces capillaires.

Le chlore utilisé avait été parfaitement desséché et conservé plusieurs mois à l'état liquide en tube scellé, sur du chlorure de calcium fondu pulvérisé.

L'appareil étant complètement rempli de chlore, on a fait

arriver un courant lent de fluor, en refroidissant progressivement jusqu'au voisinage de la température de liquéfaction du chlore, vers — 40°. A cette température, il ne se condense aucun composé moins volatil que le chlore.

Le mélange d'acétone et d'anhydride carbonique entourant la chambre à réaction a été refroidi par addition d'anhydride carbonique à — 50°, de façon à liquéfier le chlore, puis peu à peu la température a été abaissée à — 80°. La chambre à réaction contenait alors 3 à 4 centimètres cubes de chlore liquide et le tube à fluor débouchait dans le liquide même. Le fluor se dissout dans le chlore, mais une grande partie de ce gaz se dégage. Il est, en effet, facile de constater à la sortie du tube à ampoules que le silicium s'enflamme très facilement.

La chambre à réaction étant toujours maintenue à la température de — 80°, on a également refroidi à cette même température le premier condenseur, le second étant plongé dans l'oxygène liquide, puis on a cessé de faire arriver le fluor et procédé à la distillation du produit. Ce liquide présentait sensiblement la même coloration que le chlore liquéfié.

Le premier condenseur a retenu la presque totalité du liquide. Dans le second, aucune substance ne s'était condensée et les ampoules renfermaient du fluor pur.

Cette expérience nous a montré qu'il n'existait pas de composé de chlore et de fluor, susceptible de se former par union directe, moins volatil que le chlore, et, d'autre part, qu'il n'existait également aucune combinaison de ces deux éléments dont le point d'ébullition fût compris entre — 80° et le point d'ébullition de l'oxygène liquide, c'est-à-dire — 182°5.

Le composé fluoré ayant pu prendre naissance ne pouvait donc bouillir qu'entre — 40° et — 80° et, par conséquent, devait être retenu par le premier condenseur.

Nous avons alors isolé ce condenseur de la chambre à réaction en étirant et fermant à la lampe le tube de communication. Nous avons ensuite enlevé le vase renfermant l'acétone et l'anhydride carbonique, afin de provoquer l'ébullition du

produit liquéfié. Pendant la durée de l'ébullition, on a pu changer trois fois le tube à ampoules, ce qui a permis de prélever des échantilions des gaz dégagés vers le début, le milieu et la fin de la volatilisation.

Pour établir la composition de ces gaz, chaque ampoule était ouverte en cassant la pointe, sous une solution de soude placée dans une capsule de platine. Cette solution absorbait tout le fluor et le chlore et laissait un résidu gazeux uniquement formé d'oxygène. Nous avons déterminé le rapport du fluor et du chlore contenus dans la solution. La liqueur alcaline dégageant une odeur d'hypochlorite, nous l'avons traitée par une solution d'acide sulfureux et nous avons procédé au dosage du fluor et du chlore sur des volumes égaux. Le chlore était dosé à l'état de chlorure d'argent et le fluor sous forme de fluorure de calcium. Les liquides provenant des ampoules d'une même série avaient été réunis. Les nombres ci-dessous expriment les rapports calculés entre les quantités de fluor et de chlore :

	Fluor °/₀	Chlore °/₀
Première série d'ampoules . .	97.32	2.68
Deuxième — . .	91.40	8.60
Troisième — . .	0.63	99.37

Les produits gazeux analysés ne présentaient dans aucun cas une composition pouvant correspondre à un corps défini, et il est évident que nous étions en présence d'une solution de fluor dans le chlore.

Expérience II. — La dissociation d'un fluorure de chlore peu stable pouvant se produire pendant la distillation, nous avons soumis au refroidissement la solution de fluor dans le chlore liquéfié. En plongeant le tube contenant cette solution dans un récipient à oxygène liquéfié, on constate une solidification brusque du liquide, qui augmente de volume et produit une sorte de rochage. Du gaz fluor se dégage en même

temps en abondance. Ce fluor ne renferme que des traces de chlore. Après fusion, le liquide jaune restant est constitué par du chlore sensiblement pur.

Si l'on produit le refroidissement d'une façon progressive, il ne se solidifie aucune substance avant ce phénomène de solidification brusque avec départ gazeux. Tout se passe donc comme si nous avions une simple dissolution de fluor dans le chlore liquéfié, ce fluor se dégageant brusquement au point de solidification de son dissolvant.

2° *Action du chlore sur le fluor maintenu en excès.*

L'expérience a été faite avec le dispositif précédemment décrit. L'appareil a été tout d'abord rempli de fluor et l'on a fait arriver très lentement le gaz chlore. Il ne se produit aucun dégagement de chaleur sensible. Le mélange gazeux, refroidi progressivement jusqu'à la température de liquéfaction du fluor, abandonne d'abord un solide jaune pâle, sur lequel se condense, sans le dissoudre sensiblement, un liquide jaune possédant l'aspect du fluor liquéfié. Si on laisse la température s'élever, ce liquide disparaît rapidement, bien avant la fusion du solide jaune. Le gaz recueilli dans les ampoules est du fluor ne contenant que des traces de chlore. Après la fusion du solide jaune, on a disposé une nouvelle série d'ampoules afin de recueillir les produits de la volatilisation. L'ébullition donne un gaz jaune verdâtre, et l'analyse montre qu'il est constitué par du chlore ne contenant pas de fluor en quantité notable (moins de 0.5 °/₀).

On peut conclure de ces essais, que le fluor et le chlore ne forment pas de combinaison stable par union directe même, à basse température. Le chlore liquide dissout relativement peu de fluor et le fluor se dégage brusquement et presque totalement au moment de la solidification du chlore. En outre, le chlore solide n'est pas sensiblement soluble dans le fluor liquide.

3° *Action du fluor sur l'eau de chlore.*

Lorsque nous avons analysé nos mélanges gazeux de fluor et de chlore, nous avons observé, ainsi qu'il a été mentionné plus haut, que la solution alcaline ayant servi à les absorber possédait l'odeur des hypochlorites. Si on remplace la lessive alcaline par de l'eau pure, on obtient une liqueur acide, possédant des propriétés décolorantes et les caractères d'une solution étendue d'acide hypochloreux. La solution ne précipite pas immédiatement par le nitrate d'argent, mais fournit après traitement par l'acide sulfureux un précipité de chlorure d'argent. Le chlore existe donc entièrement à l'état d'acide hypochloreux.

Cette oxydation du chlore, qui aurait pu faire croire à la formation préalable d'un fluorure de chlore, se produit très facilement quand on fait passer un courant de fluor dans l'eau de chlore.

En présence de l'eau, le fluor réagit donc sur le chlore selon l'équation :

$$H^2O + Cl + F = HF + ClOH.$$

En outre, une partie de l'eau est décomposée par l'excès de fluor, et il se dégage de l'oxygène.

II. — Action du fluor sur le brome.

L'action du fluor sur le brome a déjà été observée par M. Moissan dans le cours de son étude sur les propriétés du fluor :

« Le fluor, dit-il, se combine à la vapeur de brome à froid avec une flamme éclairante. La réaction, bien que se produisant avec flamme, ne paraît pas dégager une grande quantité de chaleur. Si le fluor arrive au milieu du brome liquide sec, la combinaison est immédiate et se produit sans flamme. »

En outre, M. Moissan a observé la combinaison du fluor et du brome en décomposant par le fluor les bromures de potassium, de chrome et de zinc.

Nous avons cherché à préparer ce fluorure de brome et à en établir la composition.

1° *Action du fluor sur le brome en excès.*

Quelques essais préliminaires nous ont permis de constater que le fluor s'unissait très facilement au brome dès la température ordinaire, comme l'avait indiqué M. Moissan. Avec la vapeur, il se produit une lueur verte et avec le liquide on ne perçoit aucun phénomène lumineux. Mais nous avons reconnu que le fluorure formé attaquait énergiquement le verre avec dégagement de chaleur et production de fluorure de silicium.

L'attaque du verre par le fluorure de brome lui-même est peu vraisemblable, et nous avons pensé que les impuretés du brome en étaient la véritable cause, la présence d'acide bromhydrique notamment, pouvant entraîner la formation d'acide fluorhydrique et par suite produire l'attaque des récipients.

Nous avons préparé le brome en traitant le bromure de potassium par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

Le bromure de potassium, préalablement purifié par plusieurs cristallisations, a été fondu et ensuite grossièrement concassé.

Le bioxyde de manganèse provenait de la calcination du nitrate de manganèse pur. Il avait été ensuite chauffé quelques minutes avec de l'acide sulfurique concentré pour détruire toute trace de nitrate, puis lavé à l'eau distillée, séché et enfin légèrement calciné.

Le brome ainsi préparé a été rectifié sur du bioxyde de manganèse ou sur du bromate de baryum, afin de le débarrasser de l'acide bromhydrique. Pour le dessécher, on l'a maintenu pendant plusieurs jours en contact avec du bromure de cal-

cium fondu et pulvérisé, puis, finalement, il a été distillé sur ce même bromure. Toutes ces opérations ont été faites dans des appareils en verre, dont les différentes parties étaient ajustées par rodage et sans faire usage d'aucun lubréfiant. Ce brome, ainsi purifié et desséché, nous a servi dans toutes nos opérations.

Appareil. — L'une des principales difficultés de cette étude de l'action du fluor sur le brome consistait dans le choix d'un dispositif convenable.

Nos premiers essais ont été faits dans des appareils en verre reliés entre eux par des joints de paraffine, mais l'attaque du verre, moins vive avec le brome pur, se produisait surtout ici par suite de l'attaque de la paraffine. Nous avons fort heureusement remplacé la paraffine par un alliage fusible adhérent au verre. Nous avons employé le mélange suivant, déjà utilisé par M. Cailletet :

Bismuth	40 parties.
Plomb	25 —
Étain	10 —
Cadmium	10 —
Mercure.	15 —

Malgré cette précaution, nous n'avions pas encore supprimé complètement l'attaque du verre. Au voisinage du tube d'arrivée du fluor, le dégagement de chaleur était suffisant pour provoquer cette attaque et donner du fluorure de silicium. D'autre part, il était difficile de refroidir énergiquement l'appareil, le brome se condensant sur la paroi et ne s'attaquant plus que lentement, l'attaque étant nulle pour le brome solide. En outre, le transvasement ou la distillation du fluorure de brome, souillé de produits siliciés qui se formaient dans ces conditions, étaient absolument impossibles. Nous avons finalement adopté le dispositif suivant :

Le brome pur et sec est placé dans un petit creuset de platine que l'on dispose dans une chambre à réaction en

verre formée de deux parties. La partie inférieure, renfermant le creuset, est cylindrique et porte un rodage sur lequel s'adapte la partie supérieure formant bouchon creux. Ce bouchon porte deux tubulures. L'une, verticale et centrale, donne passage au tube de platine de l'appareil à fluor, et l'autre, placée latéralement, sert à relier la chambre à réaction avec deux condenseurs refroidis dans l'air liquide et servant à empêcher la rentrée de l'air humide dans l'appareil. Ce dispositif, représenté par le dessin ci-dessous (fig. 3), nous a été d'un grand secours pour l'étude du fluorure de brome.

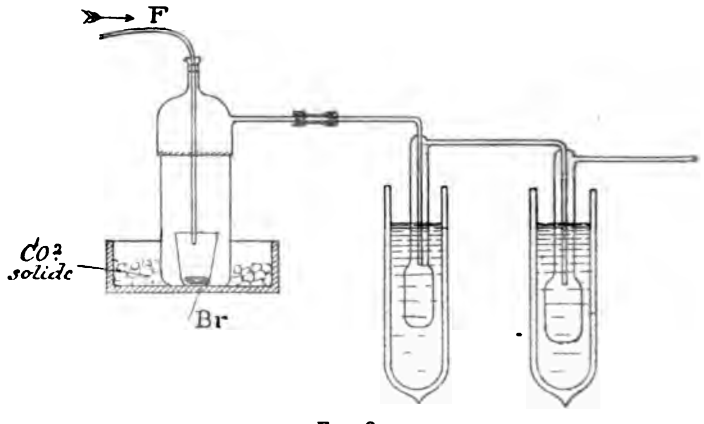


Fig. 3.

La partie inférieure de la chambre à réaction est placée dans une vase de verre dans lequel on peut abaisser la température en y projetant des fragments d'anhydride carbonique solide.

Marche d'une expérience. — On dispose le creuset contenant 1 à 2 grammes de brome pur et sec dans la chambre à réaction, que l'on fixe par son rodage, et on refroidit en ajoutant dans le vase extérieur quelques fragments d'anhydride carbonique solide, pour abaisser la température de manière à

empêcher la diffusion de la vapeur de brome dans tout l'appareil, mais en évitant d'atteindre le point de solidification du brome.

On arrive facilement à ce résultat en ne refroidissant pas directement la paroi de verre, mais seulement l'air environnant. Les deux condenseurs étant plongés dans l'air liquide, on fait arriver le courant de fluor, le tube à dégagement en platine débouchant dans le creuset même. La réaction se produit immédiatement et très régulièrement, le fluorure de brome formé se condense complètement dans le creuset de platine et forme une couche liquide d'un jaune orangé non miscible au brome, qu'il ne dissout que faiblement. Vers la fin de l'expérience le brome apparaît comme un globule de liquide de couleur foncée, qui diminue progressivement et finalement disparaît. La couleur jaune orangé du fluorure de brome s'affaiblit, ce dernier corps étant un liquide à peu près incolore.

On arrête le courant de fluor et on refroidit plus énergiquement la chambre à réaction. Le fluorure de brome ne tarde pas à se solidifier en donnant une masse blanche constituée par un enchevêtrement de cristaux prismatiques, dont quelques-uns occupent toute la largeur du creuset.

On ouvre alors la chambre à réaction, que l'on a entourée d'un récipient assez profond, dans lequel passe un courant rapide d'anhydride carbonique sec; on enlève le creuset et on le remplace par un autre contenant du brome, on ferme la chambre et l'on recommence une nouvelle opération.

Le fluorure de brome peut être conservé dans un récipient de platine bien bouché et placé dans l'air sec.

Analyse du fluorure de brome. — Le fluorure de brome décompose l'eau avec violence, et il s'échappe au moment de la réaction des vapeurs acides en abondance. Pour l'analyse, nous avons décomposé le fluorure de brome par la lessive de soude.

Le creuset contenant le fluorure était placé dans une

cornue de platine servant à la préparation de l'acide fluorhydrique anhydré. Dans cette cornue, on versait une solution de soude, en quantité telle que le creuset puisse encore reposer sur le fond de la cornue. On fixait le dôme de la cornue et l'on abandonnait le tout pendant douze heures. La vapeur de fluorure réagissait ainsi lentement sur la soude, et au bout de ce temps le creuset était vide et la cornue ne contenait plus aucune vapeur acide.

Un analyse qualitative de la solution alcaline nous a montré qu'elle renfermait du fluorure et de l'hypobromite de sodium en même temps que du bromate et du bromure.

Pour faire le dosage du fluor et du brome, on a étendu la liqueur alcaline et on a prélevé deux portions de même volume. Dans l'une, le fluor a été dosé par précipitation et pesée du fluorure de calcium; l'autre partie a été traitée par l'acide sulfureux, de manière à convertir tout le brome en bromure, et le dosage a été fait par précipitation et pesée du bromure d'argent.

On a pu ainsi établir les rapports entre les poids de fluor et de brome trouvés pour une même quantité de fluorure de brome.

Les résultats fournis par les analyses de fluorure de brome, provenant de quatre préparations différentes, sont consignés dans le tableau suivant :

	I	II	III	IV
Fluor	40.30	40.81	41.03	41.22
Brome. . . .	59.70	59.19	58.97	58.78
	100.00	100.00	100.00	100.00

Ces nombres correspondent sensiblement à la composition représentée par la formule $Br\ F^3$. On a, en effet, en prenant $Br = 79.96$ et $F = 19$:

Fluor °/o	41.61
Brome.	58.38
	99.99

Le brome apparaît donc ici comme trivalent par rapport au fluor. Nous avons alors recherché si, en présence du fluor en excès, ce trifluorure prenait encore naissance.

2° *Action du brome sur le fluor maintenu en excès.*

Le dispositif employé ne diffère du précédent que par l'addition d'une deuxième tubulure verticale au bouchon de la chambre à réaction. Cette deuxième tubulure donne passage à un tube de platine relié à un appareil producteur de vapeur

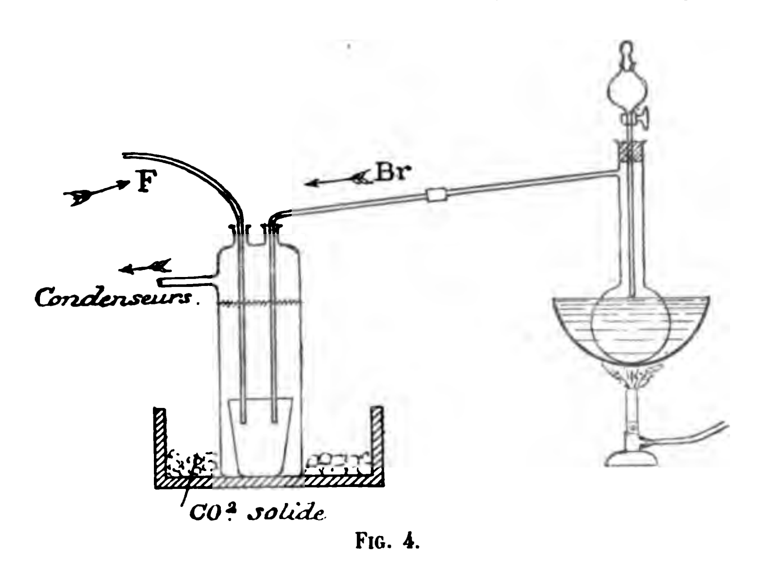


Fig. 4.

de brome, consistant en un ballon de verre tubulé, fermé par un bouchon rodé à l'émeri. Ce bouchon laisse passer un tube à robinet qui permet de faire tomber lentement le brome dans le ballon. Ce dernier est maintenu constamment à une tempément supérieure au point d'ébullition du brome (fig. 4).

L'appareil a été rempli de fluor et l'on a maintenu un courant de ce gaz pendant toute la durée de l'expérience. La

vapeur de brome était envoyée d'une façon intermittente et par très petite quantité. Dès que cette vapeur pénètre dans le gaz fluor, elle produit une lueur verte et le fluorure de brome se condense dans le creuset de platine. Lorsque la quantité de fluorure formée est suffisante, on arrête l'opération.

Le fluorure que l'on obtient ainsi est encore un liquide transparent incolore. Il possède le même aspect et les mêmes propriétés que le composé préparé en présence d'un excès de brome.

L'analyse montre qu'il est, en effet, encore constitué par du trifluorure de brome. On a déterminé, en suivant la marche indiquée précédemment, le rapport du fluor au brome.

			Théorie pour BrF^3.
Fluor	41.90	41.77	41.61
Brome	58.10	58.23	58.38

Autres analyses du fluorure de brome. — Nous avons essayé de déterminer directement la quantité de fluor et de brome existant dans un poids donné de fluorure de brome.

Pour peser le fluorure, nous avons refroidi fortement la chambre à réaction et le creuset contenant la fluorure solide a été introduit très rapidement dans un vase en verre fermé par un bouchon rodé (fig. 5). L'ensemble a été ensuite porté sur la balance et taré. On refroidit ensuite ce vase de manière à solidifier le fluorure et on procède à la décomposition de ce corps par la solution de soude, comme il a été décrit plus haut.

Fig. 5.

Le récipient de verre dans lequel s'est condensée une petite quantité de fluorure est lavé avec la solution de soude et le liquide résultant est réuni à la liqueur provenant de la décomposition lente du fluorure dans la cornue de platine.

Malgré la rapidité des manipulations, nous avons toujours eu des pertes appréciables et les résultats analytiques ne sont

qu'approchés. Cependant ils ne laissent subsister aucun doute sur la formule du composé.

Première analyse. — Poids de matière : 1gr006. Ce poids a été déduit des pesées du flacon et du creuset après lavage et dessiccation.

Les liqueurs alcalines de la cornue de platine et du flacon de verre ont été réunies et étendues d'eau, de manière à occuper exactement un volume de 200 centimètres cubes. On a prélevé ensuite deux portions de 50 centimètres cubes, l'une destinée au dosage du fluor, l'autre au dosage du brome.

Fluor	Poids de CaF^2	pour	50cm³	0gr210
	— F	—		0gr10248
	— F	pour	200cm³	0gr40992
	F °/o 40.74			
Brome	Poids de AgBr	pour	50cm³	0gr333
	— Br	—		0gr1419
	— Br	pour	200cm³	0gr56576
	Br °/o 56.23			

Poids de fluor . 0gr40992

Poids de brome . 0gr56576 La perte a donc été de 30mmg environ.

0gr97568 de fluorure de brome.

Rapport du poids de fluor au brome pour 100 de fluorure :

Fluor.	42.08	au lieu de	41.61
Brome.	57.98		58.38

Deuxième analyse. — Poids de matière : 0gr438. On a étendu la lessive alcaline à 200 centimètres cubes.

Fluor. . . .	Poids de CaF^2	pour	50cm³	0gr091
	— —	pour	200cm³	0gr364
	— F	—		0gr1776
	Fluor °/o 40.54			

Brome . . .	Poids de AgBr pour	50cm³ 0gr146
	— —	200cm³ 0gr584
	— Br	200cm³ 0gr2484
	Brome °/₀ 56.71	

Poids de fluor . 0gr1776
Poids de brome. 0gr2484 Perte de matière. 0gr012

0gr4260 de fluorure de brome.

Rapport des poids de fluor et de brome pour 100 de fluorure :

Fluor . . .	41.68	Théorie.	F	41.66
Brome . . .	58.31		Br	58.38

PROPRIÉTÉS DU TRIFLUORURE DE BROME.

Le trifluorure de brome est, à la température ordinaire, un liquide presque incolore. Au contact de l'air, il fume abondamment et se colore en jaune orangé. Ses vapeurs sont très irritantes et désorganisent rapidement les tissus.

Point de fusion. — Le point de fusion du fluorure de brome est très voisin de + 5°. Pour le déterminer, nous avons plongé le creuset de platine contenant le fluorure dans un bain de mercure constamment agité et préalablement refroidi à — 20°. En laissant la température s'élever lentement, nous avons vu la fusion du fluorure se produire très nettement entre + 4 + 5°, pour différents échantillons.

Le point de solidification est beaucoup plus difficile à observer, car le trifluorure de brome reste très facilement en surfusion.

Point d'ébullition. — Le point d'ébullition n'a pu être déterminé exactement par suite des propriétés chimiques trop actives des vapeurs du fluorure de brome qui attaquent récipients et thermomètres. Nous avons fait une détermination approximative en plaçant un creuset de platine, contenant

1 centimètre cube environ de fluorure de brome, sur un bloc de Maquenne. L'ébullition paraît se produire entre 130 et 140°, mais ce n'est là qu'une approximation grossière, l'action de la vapeur d'eau atmosphérique, pendant la durée de l'échauffement, pouvant influer notablement sur la composition du liquide du creuset.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Afin d'opérer avec un produit aussi pur que possible, chaque propriété a été étudiée avec un échantillon de trifluorure préparé spécialement.

Iode. — Si l'on place un fragment d'iode sur le trifluorure solide, il se produit au voisinage de ce fragment une coloration brune, puis le trifluorure fond rapidement en même temps qu'une réaction vive se déclare. Il se produit une belle incandescence et il se dégage des vapeurs de brome et de fluorure d'iode. L'iode déplace donc le brome de son trifluorure avec dégagement de chaleur.

Soufre. — Le soufre ne paraît pas réagir sur le fluorure solide, mais dès que la fusion de ce dernier se produit, le soufre brûle avec une flamme très vive, en donnant un mélange de fluorure et de bromure de soufre.

Phosphore rouge. — Le phosphore rouge, bien sec, est attaqué à la température ordinaire par le trifluorure de brome, avec une vive incandescence.

Arsenic. — L'arsenic pulvérisé projeté sur le trifluorure de brome liquide brûle avec un vif éclat. La réaction se produit aussi très brillamment dans la vapeur.

Antimoine. — Comme dans le cas de l'arsenic, la réaction commence à froid avec dégagement de chaleur et de lumière.

Bore. — La combustion du bore a lieu aussi à froid avec le fluorure liquide, en donnant une très belle incandescence.

Silicium. — Le silicium brûle dans le fluorure de brome avec plus d'éclat encore que dans le fluor. L'attaque se fait à la température ordinaire.

Dans toutes ces réactions, il se forme des vapeurs des fluorures et des bromures des métalloïdes employés.

Carbone. — Le graphite n'est pas altéré à froid. Le noir de fumée s'imprègne de liquide et brûle ensuite avec un vif éclat si l'on élève faiblement la température.

Ces réactions suffisent pour montrer que le trifluorure de brome possède une activité chimique comparable à celle du fluor.

Corps composés. — Parmi les réactions fournies par le trifluorure de brome et les corps composés, nous avons surtout étudié son action sur l'eau et sur la solution de soude.

Action sur l'eau.

Le trifluorure de brome réagit sur l'eau très violemment en donnant d'abondantes fumées. La réaction est bruyante et une grande partie du liquide est projetée.

En adoptant le dispositif déjà décrit à propos de l'analyse du fluorure de brome, nous avons pu produire la décomposition lente et régulière de ce composé par l'eau.

La solution aqueuse que l'on obtient ainsi par la décomposition lente des vapeurs de ce fluorure par l'eau, présente une coloration jaune pâle. Elle rougit, puis décolore le papier de tournesol. Elle décolore le sulfate d'indigo. Additionnée de soude, elle précipite les sels manganeux en brun. Sous l'action d'une solution aqueuse d'aniline, elle se colore en brun rougeâtre. L'azotate d'argent n'y produit pas de précipité immédiat à froid. Lentement à froid, rapidement à chaud, la liqueur se trouble et abandonne du bromure d'argent.

L'acide chlorhydrique donne un dégagement de brome. L'acide sulfureux réduit le composé bromé et donne de l'acide bromhydrique qui fournit un précipité abondant de bromure d'argent. Toutes ces réactions appartiennent à l'acide hypobromeux.

Après plusieurs jours, la liqueur se décolore et contient de l'acide bromhydrique et de l'acide bromique.

L'acide fluorhydrique a été nettement caractérisé.

La solution acide provenant de l'action de l'eau sur le trifluorure de brome renferme donc, quand elle vient d'être préparée, de l'acide fluorhydrique et de l'acide hypobromeux, et après plusieurs jours des quantités variables d'acide bromhydrique et d'acide bromique.

En observant l'action lente des vapeurs de trifluorure sur l'eau, nous avons constaté qu'il semblait se produire à la surface du liquide de petites bulles indiquant un dégagement gazeux. Nous avons alors disposé l'expérience de manière à recueillir le produit gazeux qui prenait naissance dans cette réaction.

Une éprouvette à gaz, munie d'un robinet, est reliée à un appareil producteur de gaz carbonique et remplie complète-

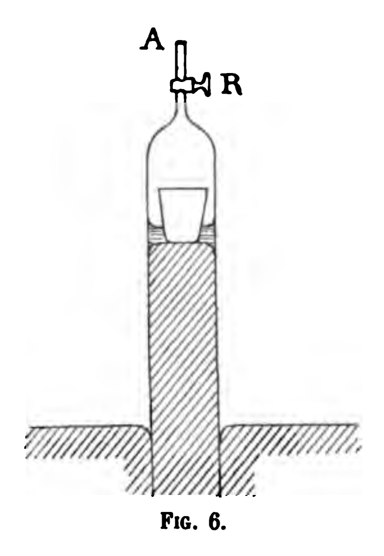


Fig. 6.

ment de ce gaz. On la dispose sur la cuve à mercure, tout en laissant passer le courant de gaz carbonique qui s'échappe facilement, car on a soin de ne faire pénétrer l'éprouvette que de quelques millimètres dans le mercure (fig. 6).

L'éprouvette étant complètement purgée d'air, on la soulève et on l'incline de façon à pouvoir y placer le creuset de platine contenant le fluorure de brome préalablement refroidi, puis on fait passer le courant de gaz carbonique en redressant lentement l'éprouvette en la plongeant dans le mercure. On enlève le tube de caoutchouc qui amenait l'anhydride carbonique en A, on ouvre le robinet R, tout en plongeant l'éprouvette dans la cuve de manière à chasser la majeure partie du gaz carbonique. On ferme le robinet avant que la pression dans l'éprouvette soit devenue égale à la pression atmosphérique.

Le creuset de platine soulevé par le mercure se trouve donc placé dans une atmosphère de gaz carbonique. On fait alors passer dans l'éprouvette quelques centimètres cubes d'eau. La décomposition du fluorure est complète en quelques heures. Il s'est produit une augmentation du volume gazeux. Le gaz a été recueilli, puis traité par la potasse, pour éliminer l'acide carbonique. Le résidu était formé par de l'oxygène presque pur; il renfermait 1.6 d'azote °/₀.

La décomposition du trifluorure de brome par l'eau donne donc un dégagement d'oxygène; on peut la représenter par l'équation suivante:

$$BrF^3 + 2H^2O = BrOH + 3HF + O.$$

Action d'une solution de soude.

Avec une solution de soude et en opérant dans les mêmes conditions, nous avons également constaté la formation de gaz oxygène.

La solution contient du fluorure de sodium et possède, en outre, toutes les propriétés d'une solution d'hypobromite :

$$BrF + 4NaOH = BrONa + 3NaF + 2H^2O + O.$$

Action sur les composés organiques.

Le trifluorure de brome détruit avec violence la plupart des matières organiques. L'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine prennent feu à son contact. Le chlorure de méthyle absorbe les vapeurs de chlorure de brome, puis une réaction brusque se déclare, avec explosion.

Action du fluor sur le brome en présence de l'eau.

Nous avons fait réagir le fluor sur le brome en présence de l'eau dans le but de rechercher si le brome était attaqué dans ces conditions en se transformant en composés oxygénés, comme dans le cas de la décomposition de son trifluorure par l'eau.

Le brome était placé dans un creuset de platine entouré de glace et contenant quelques centimètres cubes d'eau. Le tube de l'appareil à fluor débouchait sous l'eau. Dès que le courant de fluor passe, la réaction se produit, la solution aqueuse de brome prend une teinte jaune pâle et le brome disparaît peu à peu. Si l'on prélève une petite quantité de ce liquide jaune, on constate qu'il possède les propriétés d'une solution d'acide hypobromeux. L'action prolongée du fluor donne une décoloration complète. Le liquide incolore est très acide et il ne précipite pas par le nitrate d'argent, si on l'étend d'eau. Il ne contient donc pas d'acide bromhydrique. Sans addition d'eau, il donne avec la solution de nitrate d'argent un précipité d'un blanc pur. L'analyse de ce précipité nous a montré qu'il était formé par du bromate d'argent.

Le fluor, réagissant sur le brome en présence de l'eau, oxyde cet élément en le convertissant tout d'abord en acide hypobromeux, puis en acide bromique.

III. — Action du chlore sur le brome.

Balard (*) a constaté, en 1826, que le chlore et le brome s'unissaient directement. Vers la même époque, Löwig (**) obtint un hydrate de chlorure de brome auquel il attribua la formule Br.Cl. $5H^2O$. En 1863, Schönbein (***) fit connaître l'action de quelques corps simples et composés sur la solution aqueuse de chlorure de brome. Ce fut seulement en 1877 que Bornemann (IV) entreprit de déterminer la formule de ce composé.

D'après Bornemann, le chlorure de brome ne se forme pas au-dessus de + 10°. Pour le préparer, il est nécessaire de faire agir le chlore sur du brome maintenu à 0°.

Le liquide jaune rougeâtre que l'on obtient présente une composition voisine de celle correspondant à la formule Br.Cl. (exactement $Br.Cl^{1.1}$).

On peut craindre que dans ce mode de formation où rien ne marque la fin de la réaction, le composé ne soit en réalité qu'un mélange d'un chlorure de brome avec un excès de chlore ou de brome. La fixité relative de la composition

---

(*) Balard, *Sur la combinaison du brome avec le chlore de l'iode* (Annales de chimie et de physique, 2e sér., t. XXXII, p. 371, 1826).

(**) Löwig, *Das Brom und seine chemischen Verhältnisse*, S. 64, 1829. Heidelberg.

(***) Schönbein, *Journal für praktische Chemie*, Bd LXXXVIII, S. 483, 1863.

(IV) Bornemann, *Annalen der Chemie*, Bd CLXXXIX, S. 206, 1877.

pouvant être attribuée à ce fait, que l'on se place toujours dans des conditions comparables.

Nous avons cherché à isoler le chlorure de brome en le faisant cristalliser au sein de sa solution dans le chlore liquide.

Le brome a été saturé de chlore à 0°, puis on a refroidi le tube contenant le chlorure de brome à —60°, de manière à liquéfier une certaine quantité de chlore. Si pour 1 centimètre cube de brome on emploie 4 à 5 centimètres cubes de chlore liquide, on obtient une liqueur transparente d'un jaune rougeâtre qui ne laisse rien déposer à —80°.

On laisse partir une certaine quantité de chlore et on refroidit de nouveau. Après avoir répété plusieurs fois cette opération, on voit se précipiter de la solution ainsi concentrée de beaux cristaux peu colorés, d'une teinte jaune orangé, beaucoup plus claire que celle des cristaux de brome à cette même température. En décantant le liquide surnageant, on obtient une masse se solidifiant complètement vers —40°.

Nous avons déterminé la composition de ces cristaux, mais nous n'avons pas obtenu de résultats concordants. Les rapports entre les poids de chlore et de brome existant dans ces cristaux ont été toujours notablement supérieurs à celui exigé par la formule Br.Cl. Voici les formules déduites des analyses des cristaux provenant de trois opérations différentes :

	Formules trouvées pour les cristaux.
Première expérience	$BrCl^{1.67}$
Deuxième expérience	$BrCl^{1.67}$
Troisième expérience	$BrCl^{1.72}$

Nous avons alors recherché comment se comportait, sous l'influence du refroidissement, le mélange possédant exactement la composition exigée pour la formule BrCl. En adoptant

pour Br et Cl respectivement les valeurs 79.96 et 35.45, cette composition est exprimée par les nombres suivants :

Brome °/₀.	69.28
Chlore	30.71

Le chlore a été liquéfié dans un tube de verre taré, que l'on a scellé, puis pesé de nouveau. Le poids du chlore se trouvait ainsi déterminé.

Le tube à chlore étant énergiquement refroidi et ouvert, on y fait couler lentement un volume de brome correspondant au poids calculé pour obtenir le mélange BrCl. Le brome était mesuré dans une burette jaugée, calibrée avec soin.

Un tel produit commence à se solidifier vers — 58°. La solidification s'effectue progressivement, et il est facile de séparer des cristaux de la partie restée liquide. Un produit défini devrait fournir, dans ces conditions, des portions de même composition.

L'analyse nous a au contraire donné, dans le cas considéré, des nombres différents pour les cristaux et le liquide :

	Cristaux.	Liquide.
	—	—
Brome °/₀.	75.14	67.99
Chlore.	24.84	32.00

Bien que cette expérience, jointe à l'analyse des cristaux qui se déposent des solutions de brome dans le chlore liquide, suffise pour établir la non-existence du chlorure de brome BrCl, nous avons voulu y joindre une autre preuve d'ordre physico-chimique, consistant dans la détermination de la courbe de fusibilité des mélanges de chlore et de brome.

En nous entourant de toutes les précautions nécessaires pour de semblables déterminations, rendues plus délicates ici par le peu de conductibilité pour la chaleur du liquide observé,

nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

COMPOSITION DU MÉLANGE.		TEMPÉRATURE de solidification commençante.
Chlore °/₀.	Brome °/₀.	
88.34	11.68	— 99°
80.71	19.27	— 94
72.13	27.86	— 91
69.24	30.75	— 89
60.48	39.56	— 85
51.36	48.64	— 82
51.10	48.89	— 80
42.79	57.20	— 75
40.27	59.72	— 70
30.71	69.28	BrCl — 58
27.93	72.06	— 57
21.46	78.53	— 52
20.00	80.00	— 49
17.91	82.09	— 45
14.79	85.20	— 42
11.84	88.15	— 37
10.00	90.00	— 31
8.40	91.59	— 28
8.00	92.00	— 27
6.93	93.07	— 25
5.93	94.06	— 22

La température de solidification commençante était donnée par un couple fer-constantan entouré d'un mince tube de verre. Le liquide était continuellement agité. On notait l'apparition des premiers cristaux persistants.

Le couple thermo-électrique était repéré au moyen de températures connues et, en particulier, du point de fusion du brome (— 7°3) et de celui du chlore (— 102°5).

La ligne que l'on obtient en faisant une représentation graphique des résultats ne présente pas de maximum, elle se rapproche sensiblement d'une droite reliant les points de fusion du brome et du chlore. Elle indique donc un mélange de deux corps se dissolvant, pouvant former des cristaux mixtes, mais aucun composé défini.

L'ensemble de ces observations chimiques et physico-chimiques démontre que le composé BrCl n'existe pas en réalité, mais que la composition correspondant à cette formule exprime la solubilité du chlore dans le brome au voisinage de 0°.

Nous ajouterons que M. Berthelot (*) n'avait trouvé pour la chaleur de formation du chlorure de brome qu'une valeur très faible, et qu'il avait fait des réserves sur la nature définie de ce composé.

Conclusions.

Les recherches que nous venons d'exposer nous permettent de formuler les conclusions suivantes :

1° Le fluor et le chlore ne s'unissent pas directement.

Le chlore liquide dissout le fluor, mais le fluor se dégage lorsqu'on abaisse la température au-dessous du point de solidification du chlore.

Le fluor liquide ne dissout pas sensiblement le chlore solide.

(*) Berthelot, *Annales de chimie et de physique*, 5e sér., t. XXI. p. 375, 1880.

2° En présence de l'eau, le fluor oxyde le chlore, qu'il convertit en acide hypochloreux. C'est là un nouveau mode de formation de cet acide.

3° La vapeur de brome ou le brome liquide se combinent directement au fluor pour donner le trifluorure $Br.F^3$.

4° Ce composé, dans lequel le brome est trivalent, possède une activité chimique qui rappelle celle du fluor.

Il décompose l'eau à froid, avec violence, en donnant de l'acide fluorhydrique, de l'acide hypobromeux et de l'oxygène.

5° En présence de l'eau, le fluor transforme le brome en acide hypobromeux, puis en acide bromique.

6° Le chlorure de brome BrCl, envisagé comme un composé défini par la plupart des auteurs, n'est en réalité qu'une solution de chlore dans le brome. Ce fait a pu être démontré par des observations chimiques et physico-chimiques.

Ces nouvelles données concernant l'histoire des composés formés par les halogènes entre eux, montrent que dans cette famille naturelle, le fluor se comporte d'une façon comparable à l'oxygène vis-à-vis des trois autres éléments. La stabilité de leurs composés fluorés va en décroissant de l'iode au chlore. De même que l'iode déplace le brome de ses combinaisons oxygénées, de même l'iode déplace le brome de son trifluorure avec dégagement de chaleur.

En outre, au point de vue de la valence, il est intéressant de rapprocher de la pentavalence de l'iode, mesurée en quelque sorte directement par M. Moissan (*) dans sa synthèse du pentafluorure d'iode, de cette trivalence du brome, qui n'est peut-être pas un fait isolé et qui peut conduire à d'intéressantes et nouvelles considérations sur le rôle chimique de cet élément.

(*) H. Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXXXV, p. 563, 1902.

LES FLEURS ARTIFICIELLES ET LES INSECTES

NOUVELLES EXPÉRIENCES ET OBSERVATIONS

PAR

Félix PLATEAU

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GAND
MEMBRE DE L'ACADÉMIE

(Présenté à la Classe des sciences, dans la séance du 7 juillet 1906.)

LES

FLEURS ARTIFICIELLES

ET

LES INSECTES

(NOUVELLES EXPÉRIENCES ET OBSERVATIONS)

CHAPITRE PREMIER.

But, historique général et conditions du travail.

---

§ 1. — INTRODUCTION.

En voyant le titre de ce mémoire, on exprimera peut-être l'opinion que je me répète d'une façon déplorable, que je ressasse constamment les mêmes choses et qu'en somme j'abuse de la patience des naturalistes.

La lecture du premier chapitre montrant l'importance de la question traitée et comment, à mon grand regret, je fus obligé d'employer, j'allais dire de perdre, deux étés à effectuer des recherches expérimentales destinées à réduire à leur juste valeur les résultats d'expériences plus ou moins défectueuses destinés, si on les laissait sans réponse, à enraciner des idées fausses, fera, je l'espère, revenir sur cette appréciation.

*
* *

A dater de 1898, c'est-à-dire de l'époque où j'avais terminé

la publication des cinq parties de *Comment les fleurs attirent les Insectes* (1), œuvre préparatoire et sorte de prise de date à laquelle firent suite, comme études plus détaillées, mes *Nouvelles recherches sur les rapports entre les Insectes et les fleurs* (2), ainsi que plusieurs autres notices sur des sujets analogues, parurent successivement divers travaux d'importance variable, contenant les descriptions d'expériences instituées dans le but de contrôler les miennes (3).

Je citerai les quelques essais de H. Reeker (4), les expériences de Chr. Schröder (5), le travail de A. Forel qui, à côté de discussions et de critiques, renferme aussi la relation d'expériences variées (6), les mémoires de J. Pérez (7), d'Eugen Andreae (8), de E. Giltay (9), enfin de Mlle Joséphine Wery (10).

---

(1) BULLETINS DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE, 1895, 1896, 1897.

(2) MÉMOIRES DE LA SOCIÉTÉ ZOOLOGIQUE DE FRANCE, 1898, 1899, 1900.

(3) Je passe sous silence les multiples articles de pure critique suscités par mes publications. Je n'y attache aucune valeur. On n'a le droit de discuter une expérience que lorsqu'on en a exécuté soi-même.

(4) REEKER, *Wie ziehen die Blumen die Insekten an?* (DER ZOOLOGISCHE GARTEN, XXXIX. Jahrgang, Nrs 4 und 5, April-Mai 1898.) Voir pp. 146 et suivantes pour les expériences.

(5) SCHRÖDER, *Experimentelle Studien über den Blütenbesuch, besonders der* Syritta pipiens L. (ALLGEMEINE ZEITSCHRIFT FÜR ENTOMOLOGIE, t. VI, n° 12, 15 Juni 1901, p. 181.)

(6) FOREL, *Critique des expériences faites dès 1887, avec quelques nouvelles expériences,* troisième partie. (RIVISTA DI BIOLOGIA GENERALE, nos 1-2, t. III. Como, 1901.)

(7) PÉREZ, *De l'attraction exercée par les couleurs et les odeurs sur les Insectes,* deuxième mémoire. (MÉM. DE LA SOC. DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES DE BORDEAUX, t. III, 6e sér. Bordeaux, 1903.)

(8) ANDREAE, *Inwiefern werden Insekten durch Farbe und Duft der Blumen angezogen?* (Beihefte zum BOTANISCHEN CENTRALBLATT, ORIGINAL ARBEITEN, t. XV, Heft 3, p. 427. Iéna, 1903.)

(9) GILTAY, *Ueber die Bedeutung der Krone bei den Blüten und über das Farbenunterscheidungsvermögen der Insekten.* (S.-Abdr. aus den JAHRBÜCHERN FÜR WISSENSCHAFTLICHE BOTANIK, t. XL, Heft 3. Leipzig, 1904.)

(10) WERY, *Quelques expériences sur l'attraction des Abeilles par les fleurs.* (BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, n° 12, décembre 1904.)

Je tiens à remercier ici ces auteurs de la modération de leurs remarques et de la courtoisie qu'ils montrent en général tout en m'attaquant énergiquement.

L'examen attentif des résultats consignés dans les travaux de Schröder, de Forel, de Pérez et d'Andreae fit taire le désir légitime que je caressais, après avoir consacré dix ans à l'étude d'un même ordre de manifestations, de pouvoir enfin m'occuper d'un sujet différent, et me força, en quelque sorte, à recommencer dès le printemps de 1904 des séries d'observations et d'expériences très nombreuses et diverses.

Comme ce n'est pas dans une simple notice de quelques pages que l'on peut répondre par des faits aux multiples objections, les unes plus ou moins sensées, les autres naïves ou témoignant d'une triste ignorance, que l'on m'a opposées, et qu'il faudrait, hélas! tout un volume, je publierai mes résultats par catégories.

Le présent travail concerne donc exclusivement les observations et expériences sur la soi-disant attraction des Insectes par les fleurs artificielles (1).

§ 2. — HISTORIQUE GÉNÉRAL (2).

Il est à peine nécessaire de rappeler quelle importance une attraction réelle des Insectes par les fleurs artificielles, ou l'indifférence à peu près générale de ces animaux pour les imitations, présentent dans la question controversée du rôle des organes floraux vivement colorés.

Si l'attraction par les simulacres existe *nettement*, la théorie

(1) D'autres mémoires ou notes dont les matériaux sont réunis ou en voie de l'être : *Sur les fleurs dans les récipients en verre, Sur les prétendus organes vexillaires, Sur les fleurs naturelles à couleurs vives et non visitées, Sur les visites d'insectes aux fleurs vertes,* etc., paraîtront, je l'espère, à des dates plus ou moins rapprochées.

(2) Des historiques spéciaux pour chaque cas particulier sont donnés plus loin à propos des diverses espèces de fleurs étudiées.

suivant laquelle les couleurs des fleurs naturelles ont pour but d'y amener des visiteurs assurant la fécondation est démontrée vraie; si, au contraire, cette attraction ne se vérifie ordinairement pas ou se montre très faible, la théorie est fausse et il faut se résigner à chercher une autre explication de la couleur des diverses enveloppes florales.

De multiples recherches dont je donne ci-dessous le résumé ont été effectuées à propos de cette question.

Ainsi que je l'ai déjà dit ailleurs, Carl Nägeli est probablement le premier qui ait eu l'idée d'employer des fleurs artificielles en papier (1). *Il ne constata guère de visites qu'à celles de ces fleurs qu'il avait imprégnées de matières odorantes*; mais malheureusement il n'indiqua ni les couleurs des fleurs artificielles, ni les odeurs essayées, ni les espèces d'Insectes observées.

Dix années plus tard et ignorant complètement alors la tentative de Nägeli, je publiai en 1876 les résultats d'expériences effectuées à l'aide de fleurs imitées en papier ou en étoffe (2), tantôt groupées au milieu d'une pelouse, tantôt garnissant un arbuste non fleuri, tantôt enfin mélangées à des fleurs naturelles soit de même espèce, soit d'espèces différentes.

Ces fleurs artificielles, qui faisaient assez illusion, étaient des Roses simples, des Renoncules jaunes, des *Caltha*, des *Ipomaea*, des *Arabis albida*, du Muguet (3), des Pensées, des

---

(1) Nägeli, *Entstehung und Begriff der naturhistorischen Art*, p. 22. München, 1865.

(2) Plateau, *L'instinct des Insectes peut-il être mis en défaut par des fleurs artificielles?* (Association française pour l'avancement des sciences. Congrès de Clermont-Ferrand, 1876.)

(3) Le choix du Muguet (*Convallaria maialis* L.) était, je l'avoue, malheureux, la fleur naturelle ne sécrétant pas de nectar et n'étant que rarement visitée par des Abeilles pour le pollen. Cette erreur de ma part tient à ce que lors de ce travail de début, en 1876, je n'étais pas encore suffisamment familiarisé avec les phénomènes complexes des rapports entre les Insectes et les fleurs.

Œillets roses et blancs, des Bleuets, des Coquelicots, des fleurs de Cerisier, du Lilas blanc.

Tout ce que j'obtins, ce furent plusieurs courbes exploratrices rapides de la part de quelques Lépidoptères diurnes, une seule hésitation de la part d'une Abeille devant une *Arabis albida* artificielle, enfin quelques hésitations aussi de la part d'Anthophores en présence d'*Arabis* imitées, *mais contenant une goutte de miel*.

Je crus pouvoir déduire de mes essais ces deux conclusions :

1° La couleur plus ou moins vive n'attire que fort peu d'Insectes, parmi lesquels des Lépidoptères diurnes, groupe à instincts faiblement développés ;

2° Les Insectes perçoivent entre les fleurs naturelles et les fleurs artificielles des différences qui échappent à un observateur non prévenu, différences assez grandes, non seulement pour ne permettre aucune erreur, mais encore pour déterminer dans certains cas de la méfiance.

Je passe quelques observations isolées d'autres auteurs, pour arriver à mes recherches de 1897 (1).

Faites avec beaucoup plus de soins et de méthode que celles relatées plus haut, elles portèrent sur des fleurs artificielles à couleurs voyantes parfaitement imitées et copiant toutes des espèces naturelles fort recherchées par les Insectes : *Ribes sanguineum*, Pêcher cultivé, Cerisier, *Myosotis alpestris*, Pommier, *Saxifraga umbrosa*, *Digitalis purpurea*, *Lathyrus latifolius*.

Les imitations furent essayées mélangées aux fleurs naturelles de même espèce ou isolées à quelque distance. Dans certains cas du miel y fut introduit.

Cette fois encore, bien que les observations eussent été

---

(1) PLATEAU, *Comment les fleurs attirent les Insectes*. Cinquième partie. [BULL. DE L'ACAD. ROY. DE BELGIQUE, 3e sér., t. XXXIV, n° 11 (novembre), 1897.]

longues et répétées, que les Insectes présents fussent très nombreux, les résultats restèrent à peu près négatifs : les fleurs artificielles de *Ribes sanguineum*, de Pêcher, de Cerisier, de *Myosotis* n'attirèrent aucun Insecte; sur celles de Pommier, je vis en tout une visite de *Vespa germanica* et quelques visites de Muscides, mais pour des fleurs *miellées* seulement; sur les imitations, véritables petits chefs-d'œuvre, de *Saxifraga umbrosa*, je n'observai d'hésitations sous forme de courbe rapide ou de vol ascendant que de la part de deux *Apis mellifica*, d'une *Andrena*, d'un *Odynerus* et de deux *Melanostoma mellina*, ces dernières de nouveau devant des fleurs *miellées*; les *Digitalis purpurea*, artificielles ne provoquèrent aussi d'hésitations au vol que chez quelques *Bombus* et *Anthidium*, une *Megachile*, deux *Oxybelus*, un *Eristalis*; une *Calliphora* et un *Odynerus* se posèrent sur une imitation garnie de miel; enfin les copies de *Lathyrus latifolius* (pois à bouquets) déterminèrent une hésitation de *Bombus*, une autre d'une *Stelis* et des vols explorateurs de la part de moins du quart des nombreuses *Megachile ericetorum* présentes (¹).

Pour compléter le tout, j'observai, dans des expériences démonstratives, des hésitations et des vols explorateurs analogues devant des objets sans aucun éclat attractif, tels qu'un vieux tronc de conifère et des fragments de vieilles perches de sapin.

Je me crus donc en droit de résumer mes résultats comme suit : « 1° *En général*, les Insectes *observés* (par moi) n'ont » fait aucune attention aux fleurs artificielles à couleurs vives, » vides ou contenant du miel; ils semblaient même les » éviter.

(¹) On fit à cette époque à ces expériences l'objection malheureuse qu'il n'était pas étonnant que les Insectes ne se laissassent pas tromper par de grossières imitations en papier. J'ai protesté en son temps contre cette interprétation Les imitations étaient si bonnes que l'illusion pour l'œil humain était complète.

» 2° Dans les cas en nombre restreint où ces animaux ont » paru s'apercevoir de la présence de fleurs imitées, ils n'ont » montré qu'une courte hésitation, se traduisant par un vol » de quelques secondes devant les simulacres, allures qu'ils » peuvent offrir aussi devant d'autres corps quelconques » n'ayant avec des fleurs aucune analogie. »

Après tous ces essais consciencieux, la question des fleurs artificielles devait paraître définitivement tranchée, et d'autant plus qu'un observateur habile, A. Forel, qui n'avait ménagé les critiques à aucun de mes travaux, reconnut, après quelques expériences, que ce que j'avais observé était en général exact : « Ce qui nous trompe, dit-il, ne trompe pas les Insectes ou ne les trompe presque jamais et seulement pour un instant. L'Insecte passe à côté des fleurs artificielles sans y faire attention, sans s'y arrêter, sans hésiter et va droit aux fleurs naturelles situées à côté et que nous ne distinguons pas d'elles ! (1) »

Mais je me berçais d'une illusion; les partisans des idées d'Hermann Müller ne désarmèrent pas et de nouveaux travaux virent le jour dans lesquels les fleurs artificielles étaient, au contraire, signalées comme attirant sérieusement les Insectes. Tels furent le long mémoire d'Andreae et plus récemment la notice de Mlle Wery (2).

Andreae employa des imitations en étoffe ou en papier d'*Eranthis*, peut-être de *Crocus* jaune (son texte n'est pas clair à cet égard), de *Primula* jaune, de Pivoines jaunes ou rouges, de Pavots rouges, de Bleuet, de Perce-neige, de Dahlia jaune, de *Zinnia*, de *Crinum* et enfin des fleurs artificielles dont il n'indique pas l'espèce. Ces objets étant tantôt plus ou moins

---

(1) Forel, *Critique des expériences faites dès 1887, etc.* (Op. cit., p. 36.) Voir aussi p. 40.

(2) Le travail de Mlle Wery a paru alors que celles de mes expériences relatées dans le présent Mémoire étaient en partie effectuées. Je ne crois pas, pour cette question de date, devoir renoncer à le discuter ici.

isolés, tantôt mélangés aux fleurs naturelles, tantôt à une faible distance de récipients contenant du miel, de vases en verre renfermant des fleurs coupées, etc.

Ce qu'il y a surtout à remarquer dans ses résultats, au point de vue spécial qui nous occupe ici, c'est que, d'après la relation de l'auteur, ses fleurs artificielles attirèrent beaucoup d'Insectes, *Apis*, *Bombus*, *Anthophora*, *Andrena*, *Osmia*, *Halictus*, Lépidoptères divers, Diptères, etc.

M[lle] Wery, qui entreprit ses expériences sur les conseils de mes savants collègues de l'Université de Bruxelles, Errera et Massart, s'engagea en partie dans la même voie qu'Andreae et fit usage de fleurs artificielles d'*Eschscholtzia*, de *Dahlia*, d'*Aster* et d'*Helenium* en parallèle avec des fleurs naturelles des mêmes espèces, soit intactes, soit décorollées, soit dissimulées dans du feuillage. Elle crut constater qu'il n'y avait guère de différences entre les nombres de visites d'Abeilles aux fleurs imitées et aux fleurs réelles, et signala même des cas dans lesquels les Insectes observés fouillèrent curieusement et longuement les simulacres comme pour y rechercher ce qu'ils trouvent dans des fleurs véritables.

« Il est vrai, écrit-elle, qu'elles (les fleurs artificielles) avaient été faites sur le modèle de fleurs naturelles et les imitaient aussi bien que possible . . . . si bien que, pour nos yeux, la confusion était facile entre le bouquet de fleurs naturelles et celui de fleurs artificielles. . . . (1) »

Mais je puis en dire tout autant; les fleurs artificielles de mes recherches de 1897 étaient des copies scrupuleuses, faisant parfaitement illusion. De sorte que ce n'est pas dans la perfection plus ou moins grande des imitations qu'il faut chercher la cause de la différence des résultats obtenus.

Le lecteur remarquera que dans tous ces essais au moyen de fleurs artificielles, les écarts entre les conclusions des observateurs ne peuvent provenir de ce que les uns interprètent

(1) On verra plus loin ce qu'il faut penser de cette fidélité d'imitation.

mal et que d'autres interprètent mieux; *il n'est pas question ici d'interprétations toujours et inévitablement altérées par des idées préconçues; il n'y a que la constatation de faits :* les Insectes vont fréquemment ou ne vont presque pas aux fleurs imitées, tout est là.

Or en mettant nettement le débat sur ce terrain bien délimité, les phénomènes décrits par Andreae, par Mlle Wery et par quelques autres, s'écartent tellement de ce que j'ai soigneusement observé en me plaçant dans de bonnes conditions, qu'en laissant de côté la question d'honnêteté scientifique, il ne reste que les hypothèses suivantes :

Ou bien les auteurs cités, ou moi, avons été victimes d'illusions, ce qui n'est guère probable;

Ou bien les résultats de mes adversaires, ou les miens, ont été faussés par des causes perturbatrices à découvrir.

Pour trouver ces causes perturbatrices, probablement multiples et variant peut être d'un cas à l'autre, il n'y avait que deux moyens à employer : 1° tâcher d'avoir des indications nettes sur la nature du matériel utilisé par mes contradicteurs; 2° refaire leurs expériences et en ajouter de nouvelles, le tout en s'entourant de précautions convenables.

L'examen du matériel me révéla des choses curieuses, de nature à jeter un doute sérieux sur la valeur de plusieurs essais. Je constatai d'abord, avec surprise, que certaines fleurs artificielles du commerce *ne sont qu'en partie artificielles*; ainsi le cœur jaune (fleurons centraux) de grandes Marguerites blanches (*Leucanthemum vulgare*), achetées dans un des principaux magasins de Gand, se composait du *réceptacle naturel* desséché et teint ultérieurement en jaune, l'involucre de Bleuets (*Centaurea cyanus*) artificiels provenant de la même source, et cela lors de deux achats espacés d'une année, était l'*involucre naturel* sec.

J'observai, en outre, que presque sans exception la raideur des pétales en étoffe des fleurs imitées vendues pour la parure féminine se trouvait obtenue en imprégnant le tissu d'une forte proportion d'amidon, et que les anthères des fausses étamines

se composaient de boulettes d'une pâte que de petits Hyménoptères trouvent à leur goût et viennent mordiller.

Dès que j'eus fait ces constatations importantes, j'écrivis à mon regretté collègue Léo Errera pour lui demander de bien vouloir soumettre à mon examen les fleurs artificielles utilisées par Mlle Wery. Avec son obligeance habituelle, il accéda à mon désir et m'envoya ce qui restait encore de ces fleurs, savoir un *Helianthus*, des *Aster*, des *Dahlia* et des *Eschscholtzia*.

Ces imitations me prouvèrent immédiatement que mes soupçons étaient fondés. En effet, dans toutes ces fleurs, la raideur de l'étoffe était due à de l'amidon ; la coloration jaune de l'*Helianthus* et des *Eschscholtzia*, comme de la plupart des fleurs artificielles jaunes du commerce, provenait d'une teinture au safran, substance extraite des stigmates du *Crocus sativus* et contenant un glucoside colorant jaune accompagné d'une matière volatile très odorante, attractive, sinon pour tous les Insectes, du moins pour certains d'entre eux. Les fleurons centraux du *Dahlia* se composaient, au milieu, de fibres de coton teintes en jaune, au pourtour, des mêmes fibres enduites de gomme et roulées dans des grains d'une matière féculente alimentaire, semoule ou tapioca, peinte après coup. Des grains de semoule colorés en jaune constituaient le cœur jaune des *Aster;* enfin les anthères des étamines des *Eschscholtzia* étaient composées encore une fois d'une fécule colorable en bleu par l'iode.

Quoique je n'aie pas la prétention ridicule de soutenir que cette accumulation de substances tantôt encore faiblement odorantes, tantôt nutritives, dans des fleurs artificielles explique tout, j'estime qu'elle permet au moins de comprendre pourquoi des Insectes se posent parfois sur ces fleurs et même, comme l'ont signalé Mlle Wery et d'autres, en fouillent curieusement l'intérieur.

Quant à la valeur des fleurs de Mlle Wery en tant qu'imitations, elle était, malgré ce que l'auteur écrit à cet égard, assez médiocre; l'*Helianthus*, par exemple, demande beaucoup

d'indulgence. J'ai le droit de parler ainsi, ayant fait usage de simulacres en général fort bons.

Je n'ai pas eu l'occasion d'examiner les fleurs artificielles employées par Reeker, Andreae, etc.; il est probable que leur étude aurait révélé des causes d'erreur analogues à celles signalées plus haut.

§ 3. — CONDITIONS GÉNÉRALES DE MES EXPÉRIENCES PERSONNELLES.

Sauf dans des cas spéciaux que j'indiquerai au fur et à mesure, j'ai confectionné moi-même mes fleurs artificielles, non seulement en cherchant à copier fidèlement la nature quant au port, aux dimensions et à la couleur, mais surtout en évitant de faire entrer dans leur composition des matières attractives quelconques. Ainsi j'ai fait usage de papiers colorés et translucides existant aujourd'hui dans le commerce dans presque toutes les teintes désirables; ces papiers étaient employés seuls pour les fleurs à texture légère; pour les organes exigeant une certaine raideur, ils avaient été, au préalable, collés sur de la gaze de coton (vulgairement *tarlatane*), n'altérant pas leur transparence. Je n'ai utilisé, comme matière collante, que de la gomme arabique pure, substance qui n'attire jamais les Insectes. S'il fallait bourrer certaines parties, je n'ai employé que du liège, de l'ouate ou de l'étoupe. Enfin, j'ai proscrit les étamines à anthères en pâte et imité les organes délicats, tels que les fleurons centraux des composées, encore en papier découpé, ce que l'on arrive à faire très convenablement avec un peu d'adresse.

Lors des expériences, les fleurs imitées étaient, il est presque inutile de le dire, accompagnées de feuillage naturel.

Les espèces, au nombre de onze, sur lesquelles j'ai opéré, presque toutes différentes de celles qui avaient servi à mes essais antérieurs, furent : *Crocus luteus* et *Cr. vernus*, *Viola odorata*, *Althaea rosea*, *Papaver orientale*, *Scabiosa atropur-*

purea, Dahlia variabilis, Zinnia elegans, Helianthus annuus, Leucanthemum vulgare, Centaurea cyanus.

Soixante-six expériences, chacune d'au moins une heure de durée, ont été effectuées pendant les étés successifs de 1904 et 1905. Ce nombre considérable d'observations minutieuses parfois très fatigantes, surtout dans la période des chaleurs, montre que les conclusions que je suis amené à formuler sont basées sur un ensemble de faits des plus sérieux, mais ce nombre amène aussi une réelle difficulté pour présenter les résultats au lecteur.

En effet, résumer brièvement en condensant, par exemple, ces résultats dans des tableaux, c'était m'exposer de nouveau à être mal compris, c'était, par conséquent, ouvrir encore une fois la porte à une série d'objections mal fondées. D'un autre côté, décrire en détail soixante-six expériences constituait probablement le procédé le plus sûr pour n'être pas lu du tout.

J'ai donc dû choisir un terme moyen consistant, comme je l'ai fait ailleurs dans mon travail sur le Macroglosse (1), à ne donner l'exposé que de quelques-unes des expériences pour chaque espèce de fleurs et à résumer ensuite l'ensemble des résultats concernant cette espèce.

---

(1) *Mémoires de la Société entomologique de Belgique*, t. XII, 1906.

CHAPITRE II.

Crocus, Viola, Althaea, Papaver et Scabiosa.

---

§ 1. — *CROCUS LUTEUS* LAMK. ET *CROCUS VERNUS* ALL.

A. — Historique.

Parmi les fleurs printanières de nos jardins, les *Crocus* font partie des plus précoces. Si le temps est beau, ils sont activement visités chez nous par les premiers Hyménoptères de la saison, tantôt des Abeilles, tantôt des Osmies, souvent des Bourdons femelles, seule forme de Bourdons existant en ce moment de l'année.

Bien que les *Crocus* soient faciles à imiter, Eugen Andreae *paraît* être le seul auteur qui, avant moi, ait essayé l'action attractive du Crocus artificiel (1).

J'emploie le mot *paraît*, parce que la description n'est pas explicite : en effet, Andreae, après avoir signalé l'emplacement d'un groupe de Crocus naturels jaunes, dit simplement à propos du simulacre mis à quelque distance : « eine auffällige, gleichfarbige, künstliche Blumme ».

Il n'utilisa, chaque fois, dans les trois expériences effectuées, qu'une seule fleur artificielle jaune.

Lors de la première, Andreae couvre un groupe de Crocus naturels fréquenté par des Abeilles, d'une feuille de papier foncé et plante son artifice à 2 mètres de là.

---

(1) ANDREAE, *Inwiefern werden Insekten, etc.* (OP. CIT., p. 442.)

Triste façon d'opérer! On pouvait prévoir d'avance que les Abeilles reviendraient chercher au-dessus de la feuille de papier, et ne retrouvant plus rien se précipiteraient en tournoyant vers l'imitation, c'est-à-dire vers un objet quelconque. Ce qui eut lieu en réalité (1).

Dans sa seconde expérience, Andreae met sa fleur artificielle à 1 mètre seulement d'un groupe de Crocus jaunes, il place à 2 mètres de distance un vase ouvert contenant cinq Crocus de même couleur et, enfin, à 3 mètres, un vase semblable renfermant dix fleurs, mais entouré, sauf au-dessus, par du papier de teinte foncée. Aucune Abeille ne se rendit à ce dernier, une seule Abeille visita trois fois le vase où les fleurs étaient visibles, dix Abeilles durant la première heure et une seule durant la seconde volèrent vers la fleur artificielle (2).

La méthode est encore fautive : les Abeilles n'allèrent pas au vase masqué par du papier, parce que, placé trop loin, il n'occupait plus une place qui fût habituelle; quelques-unes volèrent vers la fleur artificielle, parce qu'elle était, au contraire, trop près, le voisinage de fleurs naturelles attractives produisant souvent, comme la suite de mon travail le prouvera, des résultats illusoires.

Du reste, le troisième essai d'Andreae le démontre aussi, car dans cette expérience, qui dura deux heures, la fleur artificielle, mise cette fois à 7 mètres de la plate-bande, ne fut remarquée par les Abeilles en tout que deux fois (3).

---

(1) L'auteur savait, il le dit, que les Abeilles ont la mémoire des lieux (Ortsgedächtnis); il s'explique par là leur retour au-dessus de la feuille de papier et cependant il n'a pas compris que c'est la même cause qui fit voler les Abeilles, *qui cherchaient,* vers la fleur fausse.

(2) L'auteur ne nous dit pas s'il s'agissait de vols directs ou de simples hésitations momentanées. La différence est cependant capitale.

(3) Andreae employa encore, dans cette troisième expérience, des vases en verre ouverts par le haut *ou retournés,* contenant des fleurs coupées. Je reviendrai sur les résultats que lui donnèrent ce matériel dans un autre travail en préparation.

B. — Expériences personnelles à l'aide de « Crocus » artificiels.

Au lieu de n'employer, comme Andreae, qu'une seule fleur artificielle, j'en ai offert aux Insectes un assez grand nombre, afin de rendre l'attraction ou l'absence d'attraction plus démonstrative.

Première expérience. — 22 mars 1905, de 2 à 3 heures. Temps très beau.

Un parterre elliptique de 2 mètres de long et de 1m50 de large, en plein soleil, est couvert de Crocus en fleurs. Il y a un mélange de *Crocus luteus* jaunes et de *Crocus vernus* dans lesquels domine la variété blanche striée de violet.

Le parterre est visité en ce moment par des *Osmia bicornis* L. abondantes. Hyménoptères précoces très vifs, d'une taille un peu supérieure à celle de l'Abeille domestique, par quelques *Bombus terrestris* femelles et par de rares *Musca* de petites dimensions.

L'observation montre que les *Osmia* décrivent rapidement au vol, avant de pénétrer dans les corolles, des courbes horizontales en S ou en 8 à quelques décimètres au-dessus des Crocus.

Utilisant cette donnée, on place le long du bord nord du parterre et à 10 centimètres au plus du rang extérieur de fleurs naturelles, vingt et un Crocus artificiels en papier bien imités, dix jaunes et onze blancs à stries violettes. Les deux variétés étaient mélangées et disposées en ligne.

L'illusion pour l'homme était complète, et un observateur non averti ne se serait pas douté que ces Crocus n'étaient pas naturels comme les autres. Seulement, ces imitations avaient été faites par moi, c'est-à-dire qu'instruit par des précédents, j'avais évité soigneusement dans leur exécution les matériaux qu'on rencontre dans les magasins de fleurs artificielles, tels qu'étoffes imprégnées d'amidon et teintes au safran, étamines en pâte etc.

On remarquera que c'était, du moins dans mon jardin, le premier jour de printemps où les Crocus naturels fussent visités par des Insectes, que,

par conséquent, ceux-ci n'avaient pu, *en aucune façon*, se familiariser avec la notion de fleurs artificielles.

Pendant toute l'heure d'observation, *pas une seule des nombreuses Osmies* n'a fait attention aux imitations, passant à côté, dans leurs évolutions rapides, et même souvent les évitant d'un bond, comme des obstacles.

Deux *Bombus terrestris* femelles n'ont fait non plus aucune attention aux fleurs artificielles, se rendant directement dans l'une ou l'autre des fleurs naturelles.

Une seule et unique *Musca*, Insecte qui se pose sur tous les objets, s'est placée un instant, pour se reposer, sur un des pétales de l'une des imitations blanches.

Donc, bien que les artifices fissent illusion pour l'œil humain, l'attraction par des fleurs artificielles se chiffra cette fois par zéro.

Deuxième expérience. — 23 mars 1905, de 2 h. 45 à 3 h. 45. Temps très beau.

Même parterre de Crocus naturels visité par de nombreuses *Osmia bicornis* et des *Bombus terrestris* femelles plus abondants que lors des observations précédentes du 22.

Les Insectes fréquentant le parterre arrivent de l'ouest et repartent vers l'ouest.

On en profite pour modifier la position respective des fleurs artificielles et des fleurs naturelles.

Dans le but d'augmenter le pouvoir attractif des Crocus artificiels, on place les vingt et une imitations dans le gazon ras d'une pelouse à 3 mètres à l'ouest du parterre, donc sur la route des Hyménoptères. Les artifices, qui font là beaucoup d'effet, couvrent une surface d'environ 60 centimètres sur 30, en plein soleil.

En une heure d'observation, on constate :

1° Que les *Osmia* et *Bombus* qui butinent sur les Crocus naturels ne s'inquiètent en aucune manière des Crocus artificiels;

2° Que les *Osmia* et *Bombus* qui arrivent ou qui partent passent presque toujours au-dessus des imitations sans se détourner. Ceux qui arrivent

vont tout droit aux fleurs réelles. Même un *Bombus* à la recherche de fleurs et qui décrivait des courbes multiples au-dessus de la pelouse, passa non loin du groupe de Crocus artificiels, mais ne les remarqua pas et se rendit enfin aux Crocus naturels ;

3° Que deux *Osmia,* en tout et pour tout, décrivirent quelques courbes exploratrices autour des Crocus artificiels, ne firent aucune tentative de pénétration et partirent aussitôt.

Par conséquent, bien que le groupe de Crocus artificiels fût isolé, très visible et sur le chemin des Hyménoptères, son attraction fut presque nulle.

Troisième expérience. — 17 mai 1905, de 2 h. 30 à 3 h. 30. Beau temps, un peu de vent.

Vu la date, il n'existe naturellement plus un seul Crocus réel. Beaucoup d'Abeilles et d'autres Insectes volent dans le jardin attirés surtout par des *Myosotis alpestris* et des Giroflées (*Cheiranthus Cheiri*).

A 5 ou 6 mètres de toute plante fleurie, dans une pelouse, on place les vingt et un Crocus artificiels au soleil. Ils forment un petit groupe de visibilité intense, occupant une surface circulaire de 40 centimètres de diamètre.

Comme c'était à prévoir, je n'y ai vu, pendant l'heure d'observation, aucune visite d'Insecte. Non seulement les Abeilles ont fait défaut, mais, de plus, les Mouches domestiques, qui si souvent se posent sur les objets éclairés, n'y ont fait aucune attention.

Et cependant, si les Crocus artificiels n'ont attiré aucun Insecte, ce n'était pas faute d'être très apparents, car une Tortue (*Testudo mauritanica*) qui vit en liberté dans le jardin et fait pas mal de dégâts en mangeant les végétaux, les aperçut et se dirigea vers ces imitations ; je l'éloignai en la transportant à quelque distance, mais elle revint bientôt de nouveau.

Mes observations sont donc, quant aux Crocus, absolument en désaccord avec celles d'Andreae, désaccord qui s'explique aisément par la façon d'opérer de cet expérimentateur.

§ 5. — *VIOLA ODORATA* L.

A. — Historique.

P. Lesne fit, en 1895, une observation sur *Viola odorata* artificielle (1) que j'ai déjà citée dans mes publications antérieures, mais dont je dois reparler puisqu'elle me conduisit à tenter les expériences relatées plus loin.

Se trouvant, au mois d'avril, en compagnie de sa sœur portant un chapeau orné de bouquets de violettes artificielles, dans un ravin à la lisière de la forêt de Montmorency, Lesne vit un Diptère (*Bombylius* indéterminé) se poser sans hésitation sur une des fleurs factices, y introduire sa trompe, puis, n'y trouvant pas ce qu'il cherchait, passer à une seconde et à une troisième fleur avant de s'éloigner.

L'auteur déduit naturellement de ce fait que mes conclusions, quant à l'absence ordinaire d'attraction de la part de fleurs imitées, sont erronées.

B. — Expériences personnelles à l'aide de « Viola odorata » artificielles.

Mes premiers essais, effectués en avril 1897, furent infructueux, le temps restant détestable pendant toute la durée de la floraison des Violettes odorantes et les Insectes faisant par conséquent défaut. Plus tard, en mai de la même année, je songeai à employer la *Viola canina*, mais je constatai bien vite que cette fleur, pauvre en nectar, est dédaignée par les Insectes, qui passent à côté pour se rendre à d'autres végétaux.

---

(1) Lesne. *Sur le rôle de la vision chez les Diptères mélitophiles.* (Bulletin des séances de la Société entomologique de France. n° 10, p. CCXL, séance du 8 mai 1895.)

Ce ne fut qu'en 1898, les circonstances étant enfin favorables, que je réussis les trois expériences ci-dessous.

Expérience n° 1. — 1er avril 1898, de 2 à 3 heures. Temps beau, soleil, vent frais de la région Est.

Une bordure très dense de *Viola odorata*, assez abondamment fleurie, porte des fleurs des trois variétés : violette (ou type), lilas pâle et blanche.

Je choisis la portion de la bordure la mieux exposée et, sur une longueur de 2 mètres, j'espace, entre les plantes naturelles, six petits groupes de violettes artificielles du type violet. Chacun de ces groupes comprend trois à quatre imitations.

Les copies ne sont pas parfaites, les violettes artificielles étant un peu plus grandes que nature; mais Lesne, ainsi qu'on l'a vu plus haut, ayant fait son observation sur les fleurs d'un chapeau, je n'ai pas voulu m'écarter des conditions dans lesquelles il s'était trouvé et me suis servi aussi de violettes artificielles du commerce.

Celles-ci, comme toutes les violettes artificielles vendues dans les magasins, avaient les pétales en étoffe raidie par de l'amidon.

Les Insectes présents étaient des Diptères Muscides (*Calliphora vomitoria*, *Musca domestica*), ne se préoccupant pas du tout en ce moment des violettes naturelles, par conséquent négligeables, et des Hyménoptères printanièrs appartenant à deux espèces intéressantes : *Osmia bicornis* L. assez abondante, *Anthophora pilipes* F. (*A. Retusa* Latr.) représentée par quelques individus.

En une heure d'observation, j'ai compté vingt-huit arrivées d'*Osmia* et six arrivées d'*Anthophora*.

Les Anthophores se bornèrent, la plupart du temps, à décrire au vol, dans un plan horizontal, des S allongés ou des zigzags à une très petite hauteur au-dessus de l'ensemble de la bordure.

Les Osmies seules visitaient les violettes véritables pour sucer, *se rendant de préférence aux blanches*, probablement plus nectarifères.

Deux fois seulement elles ont paru constater l'existence des fleurs artificielles, *volant un instant très court devant l'un des groupes*, mais

pour s'éloigner aussitôt. Dans tous les autres cas, de même que les Insectes dont j'ai décrit les allures dans la cinquième partie de mes recherches antérieures, elles passaient soit au-dessus, soit à côté des imitations sans s'en inquiéter plus que d'un obstacle quelconque; jamais je n'ai vu de leur part la moindre tentative de succion.

Expérience n° 2. — 3 avril 1898, de 2 à 3 heures. Beau temps, vent frais.

Dans l'expérience précédente, les violettes blanches ayant été plus visitées par les Osmies que les autres variétés, j'interpose, cette fois, entre les plantes de la bordure, non seulement les quatre groupes de fleurs imitées du type violet, mais en outre trois groupes de violettes artificielles blanches en papier bien copiées par moi d'après nature. Chacun de ces nouveaux groupes blancs comprenait quatre fleurs.

Les Insectes fréquentant la bordure étaient :

Osmia bicornis assez abondante;
Anthophora pilipes id.;
Vanessa urticae, un individu.

En une heure, on compte trente-six arrivées d'Osmies et seize d'Anthophores. Quant à l'unique Vanesse, elle n'a cessé de voler de fleur en fleur pendant près de quarante minutes.

Comme précédemment, les Anthophores se sont à peu près bornées à voler rapidement en zigzag à quelques centimètres au-dessus de l'ensemble.

Les Osmies, sur leurs trente-six visites, en ont offert dix dans lesquelles elles ont montré un instant rapide d'hésitation devant l'un des groupes artificiels, passant du reste directement aux fleurs naturelles voisines, et, fait à signaler, la courte erreur eut lieu neuf fois pour les imitations violettes et une seule fois pour les imitations blanches, ce qui tend à confirmer, ce que je ne cesserai de répéter, qu'il faut se méfier des fleurs artificielles du commerce.

Jamais ces Osmies ne se sont posées sur des simulacres.

Quant à la *Vanessa urticae,* elle sautait le plus souvent délibérément au-dessus des groupes imités. Deux fois cependant et comme intentionnellement elle s'est posée un instant sur des fleurs artificielles et de nouveau sur celles du type violet.

Ces deux erreurs de la part d'un Rhopalocère ne m'ont pas du tout surpris; déjà en 1876 j'avais signalé les Lépidoptères diurnes, « groupe à instincts faiblement développés », comme moins difficiles à tromper que les Hyménoptères (1).

Expérience n° 3. — 5 avril 1898, de 2 à 3 heures. Temps très beau et très doux.

Même bordure de violettes naturelles entre lesquelles sont espacés les sept groupes de violettes artificielles, les uns violets, les autres blancs.

La douceur de la température a fait apparaître l'Abeille domestique.

En une heure j'ai noté :

Apis mellifica	14	arrivées.
Osmia bicornis	11	—
Anthophora pilipes . . .	17	—

Les Anthophores se sont encore contentées de voler rapidement au-dessus de la bordure. Les Osmies n'ont fait que des visites très courtes, ne s'adressant chaque fois qu'à une seule fleur naturelle, puis partant.

Ici on objectera peut-être que c'était la troisième expérience à la même place au moyen de fleurs artificielles, et que les Osmies avaient fait leur éducation. Cette objection plus ou moins fondée quant aux Osmies, tombe devant les allures des Abeilles domestiques, qui, je viens de le dire, venaient d'apparaître et n'avaient pas encore rencontré de violettes imitées.

Les *Apis mellifica,* au lieu de se borner, comme les Osmies, à de courtes visites, restaient au contraire chacune longtemps, allant de

(1) Voir chapitre premier, § 2, *Historique général.*

violette naturelle à violette naturelle et explorant de nombreuses fleurs successives; ainsi un individu a sucé vingt et une fleurs, un autre vingt, avant de s'éloigner, etc.

D'une façon générale, les Insectes observés ne m'ont paru tenir aucun compte de la présence des fleurs artificielles. A cet égard, les Abeilles domestiques, dont les mouvements sont assez lents et l'observation aisée, étaient très démonstratives; elles évitaient toutes les imitations comme de simples obstacles.

Une seule Osmie a peut-être décrit un rapide crochet vers un des groupes de violettes artificielles. Distrait en ce moment par l'examen des Abeilles, je n'ai pu constater la chose nettement.

Les jours suivants, les Abricotiers ayant épanoui leurs fleurs et la floraison des Pêchers commençant, les Hyménoptères abandonnèrent les violettes et les expériences qui font l'objet de ce paragraphe durent cesser forcément.

Je n'ai pu, il est vrai, observer de Diptères du genre *Bombylius*, Insectes toujours rares dans les jardins. Cependant si on résume les résultats des trois expériences fort nettes ci-dessus, on constate qu'elles conduisent encore, pour les Violettes, aux conclusions déjà annoncées par moi, dans mon travail de 1897, pour une foule d'autres fleurs artificielles : attraction en général nulle ou ne se traduisant que par une courte hésitation, etc.

§ 6. — *ALTHAEA ROSEA* CAV.

Expériences personnelles sur Althaea rosea *simple (vulgairement Rose trémière) artificiel.*

Personne, à ma connaissance, n'a eu l'idée d'essayer l'*Althaea rosea* artificiel, bien que la fleur naturelle soit une des plus visitées par les Hyménoptères et qu'avec un peu

d'habileté manuelle on l'imite très facilement. Je passe donc directement à l'exposé de mes expériences.

Celles-ci, au nombre de sept, doivent être groupées en deux séries, l'une de cinq expériences, effectuées pendant l'été de 1904 et dont les résultats, tout en démontrant d'une façon évidente l'absence totale d'attraction, ont été très légèrement faussés par une petite erreur de fabrication que j'expliquerai ci-dessous, l'autre série, de deux expériences, faites en 1905 et d'où l'erreur en question était écartée.

a. — Première série de 1904.

J'avais préparé d'avance, à l'aide de modèles de l'année précédente, deux grappes d'*Althaea* simples artificiels en papier rendu raide par de la gaze de coton; l'une de ces grappes était composée de six fleurs d'un blanc rosé, l'autre de sept fleurs roses. Ces imitations, bonnes comme dimensions, forme et coloration, faisaient illusion, mais ignorant encore à cette date la composition de certains éléments employés couramment dans la fabrication des fleurs fausses, j'avais, voulant pousser la copie aussi loin que possible, reproduit, dans chacune de mes fleurs, la colonne centrale d'étamines monadelphes caractéristique des Malvacées, au moyen d'un faisceau d'étamines artificielles du commerce.

C'était une faute qu'il importe d'éviter et qui, ainsi que je l'ai dit, donne peut-être la raison de quelques-uns des faits observés.

Il résulte, en effet, d'une analyse qualitative de la décoction de ces étamines artificielles qu'a bien voulu faire pour moi le Dr A. Delecœuillerie, à cette époque préparateur au laboratoire de chimie pharmaceutique et toxicologique de l'Université de Gand, qu'elles contiennent : 1° une forte proportion d'amidon ; 2° une faible quantité de dextrine ou d'un produit voisin à léger pouvoir sucrant.

Il est possible que certains Insectes trouvent ces substances de leur goût.

Dans le but d'écourter, je ne décrirai qu'une partie des expériences et je résumerai l'ensemble des résultats à la fin du paragraphe.

Expérience n° 1. — 26 juin 1904, de 11 h. 15 à 12 h. 15. Temps très beau, calme.

Bien exposées au midi, en plein soleil, sont quatre fortes plantes d'*Althaea rosea* qui, tous les ans, à l'époque de la floraison, reçoivent les visites assidues des Hyménoptères et principalement des *Bombus*.

Au moment de l'expérience, les plantes sont couvertes de boutons, *mais il n'y a encore aucune fleur épanouie*.

J'ai choisi cet instant pour écarter, quant aux fleurs imitées, l'action attractive des fleurs naturelles voisines de même espèce et aussi surtout pour éviter la grosse erreur expérimentale de ceux qui, comme Andreae (1), enlèvent les fleurs d'une plante, y substituent des fleurs artificielles et enregistrent alors, avec joie, des vols d'insectes vers ces dernières; fait très naturel et qui ne dénote pas du tout une attraction par les simulacres; les Hyménoptères, les Abeilles surtout, lorsqu'ils ont pris l'habitude de visiter un végétal, y retournent même lorsque les fleurs sont supprimées et volent vers tout objet mis à la place des fleurs.

De nombreuses Abeilles et Bourdons butinaient à quelques mètres de là sur des fleurs d'*Antirrhinum majus*, de *Borrago officinalis*, de *Symphoricarpus*, de *Bryonia dioica*, etc.

On fixe sur deux des plantes d'*Althaea* non fleuries et à la hauteur qu'occuperaient des fleurs réelles, les deux grappes artificielles décrites plus haut.

---

(1) Voir, par exemple, chapitre III, § 9, A. *Historique*.

En une heure, les résultats furent :

	Insectes passant au voisinage immédiat des *Althaea* et à la hauteur des grappes imitées *sans faire attention aux artifices*.	Insectes tournant un instant, au vol, autour des artifices.	Insectes entrés et posés dans l'un des artifices.
Apis mellifica . .	6	1	...
Bombus terrestris .	2	...	...
Bombus hortorum .	1	...	...
Bombus lapidarius.	1	...	...
Bombus sp? . . .	4	...	...
Halictus sexnotatus	1	...	...
Prosopis communis	...	5	6
Pieris brassicae. .	...	1	...
Musca domestica .	...	...	2
	15	7	8

C'est-à-dire que quinze Insectes, tous Hyménoptères et appartenant aux visiteurs habituels des *Althaea* naturels, ont montré une indifférence totale pour les imitations.

Une seule Abeille a tourné un instant autour avec une attention évidente, mais l'Insecte ne venait pas de loin pour se diriger vers les fleurs artificielles; il était posé sur une des feuilles de la plante, vraisemblablement pour se brosser, et c'est en s'élevant au vol au départ qu'il a rencontré l'une des grappes imitées.

La *Pieris brassicae* trouvant les fleurs artificielles sur son passage en voulant franchir le mur du jardin a manifesté un moment d'hésitation.

Les deux *Musca domestica* se sont posées dans les fleurs artificielles

comme elles se seraient posées ailleurs, car, pendant mes observations, un individu de cette espèce était installé sur le papier que je tenais à la main.

Ces différents cas ont donc fort peu de valeur. Restent ceux des onze *Prosopis communis*. Ce petit Hyménoptère, abondant en ce moment de l'année, *arrivait bien directement* aux imitations; cependant, quand il s'y posait (six cas), c'était généralement pour se brosser. Deux fois au moins, sans que je puisse préciser si c'était par hasard ou intentionnellement, je l'ai vu se précipiter sur la colonne centrale d'étamines artificielles dont j'ai signalé la composition.

En somme, dans cet essai, les fleurs imitées n'ont exercé aucune attraction sérieuse sur les espèces telles que *Apis, Bombus, Halictus*, qui recherchent les *Althaea* naturels et auraient dû être les premières victimes d'illusions.

Les expériences 2 et 3, dans lesquelles les *Althaea* artificiels étaient non plus en face de boutons des plantes véritables, mais au voisinage de fleurs naturelles de la même espèce, ayant donné des résultats remarquablement identiques, il suffira de décrire le n° 2.

Expérience n° 2. — 12 juillet 1904, de 2 à 3 heures. Temps très beau.

Les *Althaea* sont actuellement partiellement en fleurs. Il y a dix fleurs roses et dix fleurs blanches naturelles.

On place à 20 centimètres de distance des roses et à même hauteur la grappe artificielle de sept roses et à 20 centimètres des blanches, la grappe artificielle de six blanches. Le nombre des fleurs réelles surpasse donc peu celui des copies.

Le lecteur voudra bien remarquer que dans le petit tableau ci-dessous, résumant les résultats, les chiffres indiqués ne concernent pas les nombres de visites à chacune des fleurs isolées, mais représentent les *nombres d'Insectes arrivant à l'ensemble des grappes naturelles*, ainsi que les nombres d'Insectes manifestant de l'hésitation devant les grappes artificielles prises aussi dans leur ensemble.

Insectes arrivant aux grappes naturelles.		Insectes exécutant, au vol, une courbe autour des imitations.	
Apis mellifica . . .	32 arrivées.	*Apis mellifica* . . .	2 courbes.
Bombus terrestris .	2 —		
Bombus hypnorum .	20 —	*Bombus hypnorum* .	1 —
Megachile ericetorum.	1 —		
	55 —		3

Les chiffres ci-dessus prouvent déjà à eux seuls que l'attention prêtée aux fleurs artificielles fut presque nulle.

Les allures des animaux observés démontraient la chose d'une façon tout aussi nette.

En effet : 1° aucun de ces Insectes n'a commencé par s'adresser aux fleurs artificielles. Les trois seuls individus qui décrivirent, au vol, une spirale autour des imitations le firent pendant qu'ils butinaient sur les *Althaea* naturels voisins ou lorsqu'ils quittaient ceux-ci pour partir;

2° L'examen de ce qui se passe pour les fleurs naturelles montre qu'à chaque instant les Hyménoptères décrivent des courbes spiralées autour de grappes non fleuries et autour des extrémités encore en boutons fermés terminant les grappes à fleurs (1).

Ici une remarque additionnelle : Aug. Forel, en analysant et critiquant mes diverses recherches (2), dit : « Il conclut avec raison que l'Insecte distingue la fleur artificielle de la fleur naturelle, mais à tort que la fleur artificielle le « repousse », j'ai prouvé... le contraire par mes expériences (3) ».

---

(1) L'éclosion des fleurs d'*Althaea rosea*, dans une grappe donnée, commence toujours par le bas pour remonter, fleur par fleur, vers le sommet.

(2) Forel, *Critique des expériences faites dès 1887, etc.* (Op. cit., p. 51.)

(3) Les expériences auxquelles Forel fait ici allusion consistaient à *amener* les Abeilles à visiter des fleurs artificielles contenant une goutte de miel. (Ibid., pp. 40 et suiv.)

D'abord je n'ai nulle part employé l'expression « repousse » : les termes exacts dont je me suis servi sont ceux-ci : « En général, les Insectes observés n'ont fait aucune attention aux fleurs artificielles vides ou contenant du miel; *ils semblaient même les éviter* (1) ».

Je maintiens ce membre de phrase souligné et la négation de Forel prouve simplement que le nombre de ses observations est insuffisant.

En effet, dans mes multiples recherches au moyen de fleurs artificielles, j'ai vu maintes fois les Insectes rencontrant au vol une de ces imitations, faire un brusque crochet ou sauter littéralement par-dessus comme s'il s'agissait d'un obstacle quelconque. Je signale encore le même fait caractéristique en différents points du mémoire actuel, et si je reviens sur ce sujet à propos des *Althaea*, c'est précisément parce que les multiples Bourdons, par exemple, visitant ces plantes se comportèrent de cette façon vis-à-vis des artifices.

Dans les expériences 4 et 5, les *Althaea* artificiels, au lieu d'être placés au voisinage des fleurs réelles, étaient à une assez grande distance de celles-ci. Leurs résultats étant presque calqués l'un sur l'autre, je me bornerai à décrire le n° 4.

Expérience n° 4. — 17 juillet 1904, de 3 à 4 heures. Temps beau.

Je mets les deux grappes artificielles à 6 mètres en avant et au sud des *Althaea* naturels. Ces deux imitations à 1 mètre l'une de l'autre, pleinement éclairées par le soleil et dépassant tous les autres végétaux voisins, sont visibles au maximum et tranchent sur le fond de verdure.

On fera attention que les Hyménoptères du jardin visitant assidûment les *Althaea* naturels depuis au moins cinq jours auraient dû, semble-t-il, faire attention à de bonnes imitations placées en somme dans la zone de leurs pérégrinations habituelles.

---

(1) Plateau, *Comment les fleurs attirent les Insectes*, 5e partie, p. 876. Dans mon premier travail de 1876 (voir § 2, *Historique général*) j'avais employé le mot *méfiance*.

Or tandis que, durant l'heure d'observation, il y eut aux *Althaea* véritables une cinquantaine d'arrivées de *Bombus* et de *Megachile,* je n'ai vu aux fleurs artificielles que les quatres Insectes ci-dessous :

Un *Anthidium manicatum* Deux *Prosopis communis* Une *Pieris rapae*	tournant un instant autour des imitations roses.

Aucun *Apis, Bombus* ou *Megachile,* visiteurs attitrés des *Althaea,* n'a fait attention aux artifices. De plus, je le répète encore une fois, des Insectes passant au vol les évitaient comme ils auraient évité une branche, un pieu ou tout autre corps obstruant le passage.

L'absence à peu près totale d'attraction était claire.

b. — Deuxième série de 1905.

Les expériences de cette série, au nombre de deux seulement, furent effectuées au moyen d'une *nouvelle* grappe de six *Althaea* artificiels roses encore meilleure comme imitation que celles utilisées l'année précédente ; j'avais copié jusqu'aux boutons terminaux, les uns entr'ouverts, d'autres entièrement fermés. Les colonnes d'étamines occupant le centre de chacune des fleurs, au lieu d'être formées d'étamines du commerce à anthères en pâte, étaient en papier découpé.

Dans l'un des essais, la grappe artificielle, comme toujours à la hauteur des grappes naturelles, était à 40 centimètres de distance des inflorescences réelles, dans l'autre elle fut placée à 4 mètres en avant de celles-ci et sur le trajet des Hyménoptères. Les résultats, malgré une imitation plus parfaite, concordant avec ceux de la série de 1904, je trouvai inutile de multiplier les expériences. La description d'une seule suffira.

Expérience n° 7. — 8 juillet 1905, de 2 à 3 heures. Temps beau, chaud, beaucoup d'Insectes.

La grappe nouvelle de six *Althaea* roses artificiels, à hauteur normale,

sur un piquet dissimulé par du feuillage, est située en plein soleil à 4 mètres en avant d'*Althaea* réels qui portent vingt fleurs activement visitées par des Abeilles et des Bourdons.

Au pied du piquet soutenant les imitations est un grand parterre à innombrables fleurs de *Clarkia elegans* et d'*Antirrhinum majus* sur lesquelles butinent des Abeilles, des Bourdons, des Mégachiles et des Diptères.

Des *Pieris rapae* volent çà et là et de nombreux *Prosopis communis* tournent autour de tous les végétaux.

En une heure d'observation : deux *Bombus terrestris*, une *Apis mellifica*, quatre *Pieris* ont passé tout près des imitations sans se détourner.

Une seule autre Abeille et un seul autre Bourdon se rendant aux fleurs réelles ont effectué, au passage, un crochet d'hésitation devant les simulacres.

Enfin cinq fois d'inévitables *Prosopis* ont tourné autour de la grappe artificielle.

En faisant abstraction des *Prosopis*, dont les allures n'ont aucune importance, car ils volent autour de n'importe quoi, on voit, encore une fois, que l'attraction de la part des fleurs factices pour les nombreux Insectes visitant les *Althaea* naturels, les *Clarkia* et les *Antirrhinum* a été quasi nulle, puisque dans l'immense majorité des cas, Abeilles, Bourdons, etc., se rendaient directement aux fleurs réelles et ne se préoccupaient nullement des *Althaea* artificiels faisant cependant grande illusion.

Si nous résumons les résultats de ces expériences variées faites dans deux étés successifs avec du matériel différent et d'une durée totale de plus de sept heures, nous trouvons (en négligeant les *Prosopis*, dont je pense, il ne faut guère s'occuper) :

1° *Althaea* artificiels *seuls* sur les plantes naturelles en boutons (une expérience).

Action attractive à très peu près nulle, une seule Abeille sur quinze Hyménoptères ayant manifesté quelque attention sous forme de courbe au vol.

2° *Althaea* artificiels ou voisinage d'*Althaea* naturels en fleurs (trois expériences) :

Hyménoptères arrivant aux *Althaea* naturels pour butiner réellement.	Hyménoptères faisant quelque attention aux artifices.
—	—
136 arrivées.	13

3° *Althaea* artificiels tantôt à 6, tantôt à 4 mètres des *Althaea* naturels (trois expériences).

Action attractive presque nulle; pour quatre Hyménoptères seulement, sur au moins une centaine.

Je puis donc reproduire ici à nouveau ma conclusion de 1897 : « En général, les Insectes observés n'ont fait aucune attention aux fleurs artificielles, etc. »

§ 7 — *PAPAVER ORIENTALE* L.

A. — Historique.

Le *Papaver orientale* (Pavot du Levant) porte des fleurs qui, si l'on accepte la théorie de l'attraction des Insectes par les couleurs vives, doivent être rangées parmi les plus attractives. Elles sont en effet énormes, atteignant 15 centimètres de diamètre, et du rouge le plus éclatant.

Leurs étamines, très nombreuses, produisent en grande quantité un pollen bleu violacé, que les Insectes recherchent avec avidité.

Lorsque le temps est beau, ces fleurs sont très visitées surtout par des Hyménoptères, dont les façons de se comporter relativement au Pavot en question me sont devenues familières depuis mes expériences poursuivies durant deux étés et publiées sous le titre : *Les Pavots décorollés et les Insectes visiteurs* (1).

---

(1) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, Classe des sciences, n° 11, p. 657, novembre 1902.

Le vif éclat et les dimensions des fleurs du Pavot oriental devaient tôt ou tard suggérer l'idée d'essayer l'action de fleurs artificielles semblables.

Eugen Andreae (1) a employé le Pavot artificiel dans deux de ses expériences d'une durée totale de trois heures, que je résumerai comme suit :

Lors de la première, la plante de Pavots portait quatre fleurs épanouies recevant les visites d'*Osmia rufa*, *Apis mellifica*, *Halictus sexnotatus*, *Adrena fulvicrus* Trois des fleurs furent coupées et placées dans un entonnoir couvert, entouré de papier foncé et dont la douille plongeait dans l'eau afin de maintenir la turgescence. Devant l'unique fleur naturelle restante, il mit un Pavot artificiel de même coloration, puis enleva le couvercle de l'entonnoir où il supposait que l'odeur des fleurs coupées devait s'être quelque peu concentrée.

Les résultats furent :

	Pavot artificiel.	Pavot naturel.	Odeur.
Osmia rufa	40 visites.	20 visites.	0 visite.
Apis mellifica	35 —	25 —	0 —
Halictus sexnotatus . .	2 —	5 —	0 —
Andrena fulvicrus . . .	4 —	6 —	0 —
	81 —	56 —	0 —

Dans sa seconde expérience, Andreae coupa la dernière fleur naturelle et l'ajouta aux autres dans l'entonnoir entouré de papier. Il n'y avait donc plus en présence que le récipient

(1) ANDREAE, *Inwiefern werden Insekten, etc.* (OP. CIT., pp. 451 à 454.)

à odeur et la fleur artificielle. Les visites se répartissent comme suit :

	Odeur.	Pavot artificiel.
Apis mellifica	0 visite.	10 visites.
Osmia rufa.	0 —	25 —
Halictus sexnotatus. . . .	0 —	7 —
Andrena fulvicrus	0 —	1 —
	0 —	43 —

Je n'insisterai pas sur les conclusions de l'auteur relativement à l'effet en apparence nul de l'odeur; elles sont illusoires, parce que les fleurs de l'entonnoir masqué par du papier étaient des fleurs coupées et maniées et que, dans ces conditions, les Insectes n'y vont guère. Je ne retiendrai qu'une chose, à savoir *le grand nombre de visites au Pavot artificiel.*

Mes expériences sur le même végétal montreront au lecteur que les résultats d'Andreae sont inadmissibles et ont été complètement faussés par une cause perturbatrice.

B. — Expériences personnelles sur le « Papaver orientale » artificiel.

Expérience n° 1. — 20 mai 1904, de 8 h. 45 à 10 h. 15. Temps très beau.

Je choisis intentionnellement le moment où les *P. orientale* portent de nombreux boutons développés, mais n'ont encore aucune fleur ouverte, de façon à m'assurer exactement ainsi de l'action des imitations existant *seules.*

Les plantes exposées à l'est sont par conséquent, à cette heure matinale, en plein soleil. Derrière elles il y a des buissons de Lilas portant

encore quelques grappes, et devant elles, à leur pied, des fraisiers en pleine floraison.

Les Insectes volant dans le jardin sont de nombreuses *Pieris rapae* le traversant dans tous les sens, quelques *Pieris brassicae* se comportant de même, des Abeilles, malheureusement en petit nombre, butinant sur les fraisiers, des *Eristalis arbustorum, Syrphus ribesii, Lucilia caesar* et quelques petits Muscides indéterminés.

Entre les touffes non fleuries des Pavots, on place trois beaux Pavots artificiels en étoffe reproduisant, d'une façon très satisfaisante, par la couleur et les dimensions, le Pavot oriental naturel. Ils sont à 70 centimètres l'un de l'autre, occupent exactement la hauteur qu'occuperaient les fleurs réelles et font véritablement illusion; leur teinte rouge éclate au milieu du feuillage [1].

En une heure et demie d'observation, j'ai pu étudier les allures de quarante-cinq Insectes *au voisinage* des Pavots artificiels, soit :

36 *Pieris rapae.*
3 *Pieris brassicae.*
2 *Apis mellifica.*
2 *Eristalis arbustorum.*
1 *Lucilia caesar.*
1 *Syrphus ribesii.*

Or pas un seul de ces animaux n'a été réellement attiré par la coloration vive des imitations : les deux Abeilles ont passé sans prêter la moindre attention et se sont rendues directement aux fleurs de Fraisiers. Les Diptères agissaient de la même façon et se posaient sur des végétaux quelconques.

Quant aux Lépidoptères diurnes, je sais fort bien que les Pavots

---

(1) Dans les intervalles entre les diverses expériences relatées dans ce paragraphe, les Pavots artificiels étaient conservés dans une serre froide à vignes; ils ne pouvaient ainsi contracter aucune des odeurs d'une maison habitée.

étant exclusivement des fleurs à pollen ne sont jamais normalement fécondés par des Papillons; mais les Lépidoptères ne sont pas botanistes, ne peuvent pas deviner d'avance qu'une corolle ne recèle pas de nectar, et, si la théorie de l'attraction prépondérante par les couleurs est l'expression de la vérité, mes *Pieris* qui, jusqu'à cet instant, n'avaient vu aucun Pavot, ne pouvaient donc avoir acquis une expérience quelconque à leur sujet, devaient se précipiter vers les simulacres.

Eh bien, il n'en a rien été; les nombreux Lépidoptères passaient, en général, indifférents aux Pavots pour se porter vers les Fraisiers ou vers les Lilas. Deux *Pieris rapae* et une *P. brassicae* seules ont effectué autour des Pavots artificiels quelques zigzags douteux en tout semblables aux mouvements que ces Insectes exécutaient ailleurs, dans le jardin, autour des buissons.

Andreae, critiquant mes recherches sur les Pavots décorollés, dit que les Abeilles que j'observais alors voyaient les Pavots intacts de loin et arrivaient ainsi aux Pavots privés de pétales. Mais si ces Abeilles-là voyaient les Pavots à distance, pourquoi celles qui, lors de la présente expérience, volaient de-ci de-là dans le jardin, ne voyaient-elles pas aussi de loin les grands Pavots rouges artificiels?

En somme, dans ce premier essai, l'attraction pour la couleur des Pavots imités fut nulle. Cependant, comme on pourrait objecter, avec raison, que les Abeilles, fécondatrices principales des Pavots, étaient trop rares pour formuler des conclusions sérieuses, j'instituai l'expérience suivante, où elles étaient au contraire fort nombreuses.

Expérience n° 2. — 20 mai 1904, après-midi, de 2 h. 20 à 3 h. 20. Temps très beau.

Des *Myosotis alpestris* Schm. en pleine floraison et très serrés couvrent un espace d'environ 2 mètres carrés. Ils sont visités au moment de l'expérience par beaucoup d'Abeilles (*Apis mellifica*).

Sur le bord du parterre opposé au côté par lequel les Abeilles arrivent

et, par conséquent, de façon à ce que ces animaux les voien de face, on place, à 1 mètre l'un de l'autre, les trois Pavots artificiels.

Leurs tiges sont inclinées de manière que chacun de ces simulacres ne soit qu'à 20 centimètres au-dessus des Myosotis et présente l'ouverture de la corolle aux Abeilles arrivantes.

Je n'ai pas compté les Abeilles, ce qui eût été difficile vu leur quantité. Il suffisait pour la signification des résultats de noter qu'il y en avait une multitude.

Lors de l'arrivée, chacun de ces Hyménoptères allait directement aux Myosotis. En une heure d'observation, *pas un seul* ne se rendit vers les Pavots artificiels.

Tout en butinant sur les Myosotis, les Abeilles s'élevaient de temps à autre en l'air en décrivant une petite courbe pour aller à une grappe de Myosotis voisine; *pas une* ne fit attention aux Pavots imités.

Un *Bombus muscorum* vint voler au voisinage des Myosotis, les Pavots artificiels ne l'attirèrent pas non plus.

L'attraction par les Pavots rouges artificiels a donc été absolument nulle; résultat d'autant plus net que le *Papaver orientale* naturel est toujours très visité par les Abeilles, et que, dans l'expérience décrite, les simulacres contrastaient violemment par leur coloration rouge avec la teinte bleu clair des Myosotis et offraient donc, pour l'œil humain, le maximum de visibilité.

Dans les essais qui suivent, l'action des Pavots artificiels a été expérimentée en présence de Pavots naturels.

Expérience n° 3. — 5 juin 1904, de 9 h. 15 à 10 h. 15. Temps très beau.

Une forte touffe de *Papaver orientale*, isolée dans le jardin, porte quatre fleurs ouvertes. On interpose entre celles-ci trois Pavots semblables artificiels, interposition qui semble devoir tromper plus facilement les Insectes que si les imitations avaient été placées à part.

Les diverses fleurs naturelles et artificielles, *en mélange*, sont distantes les unes des autres de 40 à 50 centimètres.

Les résultats, absolument d'accord avec les précédents, se résument ainsi :

PAVOTS NATURELS.

Apis mellifica	41	visites.
Petit Hyménoptère indéterminé	1	visite.
Halictus sexnotatus.	7	visites.
Megachile ericetorum	2	—
Bombus Sp.?	1	approche.
	52	

PAVOTS ARTIFICIELS.

Apis mellifica	1	posée pour repos sur la surface extérieure.
Id.	4	courbes douteuses au voisinage.
Musca domestica . . .	1	vol sans valeur.
	6	douteux.

Les Abeilles se rendaient en droite ligne aux Pavots naturels sans se préoccuper des simulacres.

Expérience n° 4. — Même jour, de 12 heures à 1 heure.

Les choses sont cette fois modifiées comme suit : de 10 heures à midi les imitations avaient été enlevées. A midi, au lieu de les mélanger aux fleurs naturelles, on les place, en groupe espacé, à 2 mètres de distance de celles-ci, perpendiculairement à la ligne d'accès des Abeilles, de sorte qu'un de ces Insectes, en arrivant, trouvait devant lui, à droite, les Pavots vrais, à gauche, les Pavots imités.

Entre les Pavots artificiels et les Pavots naturels existait une touffe d'Ancolies (*Aquilegia*) bien visitée par des Abeilles, qui, du reste, ne s'en détournèrent pas une seule fois pour les artifices.

Les résultats furent encore plus nets que dans l'expérience du matin.

PAVOTS NATURELS.

Apis mellifica	60 visites.
Petit Hyménoptère indéterminé	8 —
Halictus sexnotatus	1 visite.
	69 visites.

PAVOTS ARTIFICIELS.

Apis mellifica	1 courbe douteuse au voisinage.
	1 douteux.

Pendant l'heure d'observation, les Abeilles volaient directement aux Pavots naturels, montrant une indifférence complète pour les fleurs imitées. Celles qui quittaient les *Aquilegia* ou qui s'y rendaient passaient à côté des simulacres sans les remarquer.

Trois *Odynerus parietum* passèrent devant l'ensemble, se dirigeant vers une Ombellifère sans se préoccuper des fleurs artificielles, cinq *Pieris napi* ou *rapae* passèrent aussi à peu de distance au-dessus des Pavots comme s'ils n'existaient pas.

L'attraction par les Pavots artificiels fut donc encore à très peu près nulle.

EXPÉRIENCE N° 5. — 9 juin 1904, de 9 h. 30 à 10 h. 40. Temps partiellement couvert, du vent.

Celle-ci, tout en ayant encore en partie pour objet les Pavots artificiels, fut instituée pour contrôler une hypothèse de E. Ernest Lowe (1).

Lowe, en faisant la critique de mon travail sur *Les Pavots décorollés*, qu'il déclare, du reste, ne pas avoir lu dans l'ori-

(1) LOWE, *Insects and Petal-less Flowers. Letter to the editor.* (THE NATURE, t. LXVII, n° 1738, p. 368, February 19, 1903.)

ginal, avance que la méthode correcte serait non de couper les pétales, mais de supprimer les étamines des Pavots. Si, dit-il, l'Insecte continuait à visiter la fleur, nous aurions une base pour apprécier la valeur de l'attraction exercée par les pétales.

Lowe ne paraît pas savoir que les fleurs de Pavot ont une odeur *sui generis* très perceptible, et que celle-ci est certainement accrue lorsqu'on fait subir à ces fleurs des mutilations déterminant un suintement de latex. Du reste, à quelque distance, une Abeille ne saurait deviner qu'une fleur naturelle a été privée de ses organes reproducteurs et volera vers la corolle vide, comme à toute autre, *surtout si l'animal est déjà venu plusieurs fois à cette place.* On pouvait donc prédire à coup sûr que des Pavots châtrés attireraient des Insectes, sans que cela infirmât en aucune façon ma manière d'interpréter les faits.

Voici le résumé de l'expérience : une touffe isolée de *Papaver orientale* porte trois fleurs intactes, une fleur fanée fermée, une fleur privée la veille de son ovaire et de ses étamines (1) et également fermée, enfin, une fleur privée d'ovaire et d'étamines au moment de l'expérience et restée ouverte.

Entre ces différentes fleurs naturelles intactes ou mutilées, on place les trois Pavots artificiels de manière que chacun d'eux soit séparé des autres par une ou plusieurs des fleurs véritables.

(1) Enlever les étamines seules, comme le propose Lowe, est une impossibilité dans le cas du Pavot oriental. En effet, les manipulations de ces organes fort nombreux et produisant un pollen pulvérulent font inévitablement tomber ce pollen au fond de la corolle où les Abeilles iraient naturellement le chercher, comme elles le recueillent souvent au fond des Pavots intacts. Le seul moyen pratique consistait en ceci : saisir délicatement l'ovaire de la main gauche par la rosace stigmatique et trancher d'un coup de ciseaux, maniés de la main droite, le pédoncule au fond de la corolle et sous cet ovaire. On enlève ainsi ovaire et étamines en ne faisant tomber que fort peu de pollen dont on débarrasse aisément les pétales par quelques secousses.

L'Abeille domestique, assez abondante en ce moment, fut la seule espèce d'Insecte observée.

La fleur fanée et fermée ne fut l'objet d'aucune tentative de visite. Pour le reste, les résultats ont été, en une heure et dix minutes :

PAVOTS NATURELS.

Intacts	78 visites réelles.
Châtré de la veille et fermé . . .	3 vols au voisinage.
Châtré au moment de l'expérience .	22 tentatives suivies de départs brusques.
	103

PAVOTS ARTIFICIELS.

3 courbes douteuses.

3 douteux.

Les tentatives au Pavot châtré le jour même consistaient en ceci : l'Abeille voletait quelques secondes au-dessus de l'orifice de la corolle, puis, partait pour une fleur intacte voisine. Une seule fois sur vingt-deux, l'Insecte se posa un instant sur un des pétales.

J'ajouterai que l'effet attractif dû à la blessure produite par la castration peut être plus net encore; dans un autre essai, effectué le 13 juin, sur des fleurs de Pavots châtrées, en présence de fleurs intactes, j'ai vu que la section gluante de latex était parfois léchée par l'Abeille visiteuse.

Les choses se sont donc passées ainsi que je l'avais supposé *a priori* et le résultat principal de l'expérience est de nouveau que l'attraction exercée par les Pavots artificiels fut réduite à presque rien.

*
* *

Si, négligeant les faits accessoires présentés par des fleurs privées d'ovaire et d'étamines, on résume les résultats des cinq

expériences variées ci-dessus, d'une durée totale de cinq heures et quarante minutes, on obtient :

1° Pavots artificiels seuls : *attraction nulle ;*

2° Pavots artificiels en présence de Pavots naturels : *attraction à peu près nulle,* les faits se présentant de la façon suivante :

PAVOTS NATURELS.

Apis mellifica	179 visites.
Bombus Sp?	1 approche.
Halictus sexnotatus	8 visites.
Petit Hyménoptère indéterminé. . . .	9 —
Megachile ericetorum	1 visite.
	198 visites.

PAVOTS ARTIFICIELS.

Apis mellifica.	8 courbes douteuses.
Id.	1 posée pour repos.
Musca domestica	1 vol sans valeur.
	10 cas douteux.

Lorsqu'on a été témoin consciencieux de ce qui précède, on est vraiment en droit de se demander sur quoi reposent les assertions d'Andreae. Les faits qu'il a vus ont été tout simplement provoqués par sa méthode expérimentale : méconnaissant complètement les habitudes des Hyménoptères Apiaires, Andreae, ainsi que je l'ai relaté dans l'historique, supprimait en grande partie ou en totalité les Pavots naturels et leur substituait un Pavot artificiel.

On pouvait prédire d'avance que les Hyménoptères, accoutumés à trouver une ou plusieurs de leurs fleurs de prédilection à une place déterminée, reviendraient pendant quelque temps à cette place avec obstination et voleraient vers tout objet occupant celle-ci.

§ 8. — EXPÉRIENCES PERSONNELLES SUR LA *SCABIOSA ATROPURPUREA* L. ARTIFICIELLE.

Il est étonnant que la profusion d'Insectes divers visitant, durant les beaux jours d'été, les Scabieuses cultivées, n'ait suggéré à aucun naturaliste la pensée d'attirer ces animaux par des Scabieuses artificielles.

Je n'ai effectué dans ce sens que deux expériences ; elles me semblèrent si démonstratives que je trouvai superflu d'en faire davantage.

EXPÉRIENCE Nº 1. — 21 août 1905, de 2 h. 20 à 3 h. 20. Beau temps.

Une grande touffe de Scabieuses naturelles porte un peu plus de soixante capitules de colorations variées (pourpre foncé, violet, rose violacé, rose, blanc). Les capitules rose violacé et roses dominent.

Comme chaque année, ces plantes sont visitées par de nombreux Hyménoptères et Diptères et quelques Lépidoptères.

Je place sur l'extrême bord de l'ensemble, du côté de l'arrivée des Insectes, six capitules artificiels en deux petits groupes, l'un comprenant un capitule rose et deux rose violacé, l'autre un capitule rose violacé et deux roses.

Les imitations situées exactement à la même hauteur que les inflorescences véritables et en partie entourées par celles-ci, avaient été copiées par moi d'après nature [1] et faisaient parfaitement illusion.

Une heure d'observation donna les résultats ci-dessous :

1º Les Insectes suivants arrivèrent *directement* aux Scabieuses natu-

---

[1] Il est presque inutile de répéter qu'il n'entrait dans leur composition aucun élément odorant ou autre pouvant attirer les Insectes. La forme et la coloration seules était en jeu.

relles *sans se préoccuper des capitules artificiels* au-dessus ou à côté desquels ils passaient :

Bombus terrestris . .	15	arrivées.
Bombus lapidarius . . .	9	—
Bombus hypnorum . . .	19	—
Apis mellifica.	1	—
Eristalis arbustorum . .	6	—
Eristalis tenax	2	—
Volucella bombylans. . .	1	—
	53	arrivées.

2° Une seule *Syritta pipiens,* petit Diptère qui se pose souvent sur des objets quelconques, s'est adressée directement, à l'arrivée, à une des imitations.

3° Chacun des Insectes de la liste ci-dessus (1°) resta plus ou moins longtemps, passant de capitule naturel à capitule naturel, la plupart d'entre eux ne prêtant aucune attention aux artifices. Deux *Bombus hypnorum* et un *Bombus lapidarius* seulement, en allant de fleur en fleur, ont offert un instant de courte hésitation devant un des capitules artificiels. L'hésitation du *B. lapidarius* fut du reste douteuse et n'est citée que par acquit de conscience.

4° Quatre *Bombus hypnorum* et un *B. lapidarius,* dans leurs pérégrinations de fleur réelle à fleur réelle, rencontrant une des imitations, ont sauté littéralement par-dessus, comme au-dessus d'un obstacle, confirmant ainsi de nouveau ce que j'ai dit quant aux Insectes évitant des fleurs fausses.

Expérience n° 2. — 22 août 1905, de 2 h. 20 à 3 h. 20. Beau temps. Soleil voilé par moments

Les imitations, au lieu d'être au voisinage immédiat des fleurs naturelles, sont, cette fois, situées à distance.

Même touffe de Scabieuses vraies; les capitules artificiels, en deux petits groupes de trois exemplaires, distants de 1 mètre l'un de l'autre, sont isolés à 1 mètre en avant des plantes, *sur la ligne d'arrivée des Insectes.*

Une heure d'observation donna les résultats ci-après :

1° Soit à l'arrivée vers les Scabieuses réelles, soit au départ, les Insectes suivants ont passé à 1, 2 ou 3 décimètres au-dessus ou à côté des inflorescences imitées *sans s'en inquiéter aucunement :*

Bombus terrestris	20 fois.
Bombus lapidarius	4 —
Bombus hypnorum	2 —
Vanessa urticae	4 —
Pieris rapae	2 —
Eristalis tenax	3 —
Eristalis arbustorum	1 —
	36

2° Outre ces cas d'indifférence complète, les seules erreurs constatées furent : deux *Eristalis tenax* venant effectuer une rapide courbe exploratrice au vol, trois *Bombus terrestris* manifestant une très courte hésitation au passage représentée par un abaissement de leur trajectoire.

Cinq erreurs en tout, se réduisant peut-être à quatre, l'hésitation de l'un des *B. terrestris* paraissant douteuse; peu de chose en somme, vu le nombre de passages et les erreurs étant encore de moindre importance que celles que je signalais dans mes conclusions générales de 1897, en employant les termes de « vol de quelques secondes devant les simulacres ».

Ces expériences sur les Scabieuses confirment donc le résultat fondamental de toutes les autres : absence presque complète d'attraction par les fleurs artificielles.

CHAPITRE III.

Dahlia et Zinnia.

---

§ 9. — *DAHLIA VARIABILIS* DESF. (SIMPLE).

A. — Historique.

A. Forel, Eugen Andreae, Mlle J. Wery firent successivement des expériences au moyen de Dahlias artificiels.

Les essais de Forel (1) peuvent être groupés en deux catégories. Ceux de la première concernent des copies faites à l'aide d'*organes floraux naturels*, l'auteur imitant vaille que vaille des Dahlias en prenant des fleurs de *Petunia* et piquant au milieu de chacune d'elles un *Hieracium* jaune. *Petunia* et *Hieracium* n'étant pas, suivant lui, visités par les Abeilles.

Ces copies à éléments naturels mises au milieu d'un groupe de Dahlias, attirèrent durant la première demi-heure d'observation, à peu près autant d'Insectes que les Dahlias véritables. Les animaux se dirigeaient vers ces simulacres, se posaient même dessus, puis repartaient presque aussitôt, constatant qu'ils n'y trouvaient rien à leur goût; tandis que, pendant le même temps, des fleurs *réellement artificielles* dont Forel n'énumère malheureusement pas les espèces, placées entre les Dahlias « sont, dit-il, ignorées avec une conséquence qui

---

(1) Forel, *Critique des expériences faites dès 1887, etc.* (Op. cit., pp. 39 et 40.)

aurait fait plaisir à M. Plateau. A peine une ou deux Abeilles font-elles, au vol, un ou deux crochets, peut-être fortuits, dans leur direction, mais sans bourdonner vers elles, ni s'y poser ».

Ces différences d'allures des Abeilles vis-à-vis des artifices en organes floraux naturels d'une part, et vis-à-vis des fleurs artificielles en étoffe ou en papier d'autre part, n'ont rien de surprenant si l'on songe que des surfaces végétales naturelles possédant la coloration des fleurons périphériques et centraux des Dahlias réfléchissent des rayons lumineux colorés identiques à ceux réfléchis par les Dahlias eux-mêmes, alors qu'il n'en est pas du tout ainsi pour les couleurs non chlorophylliennes de fleurs factices.

Forel adopte du reste cette explication, car il dit dans un autre passage : « Devons-nous en conclure que les couleurs que nous employons et qui ne sont pas chlorophylliennes sont distinguées, par les Insectes, des couleurs chlorophylliennes? Cela paraît fort probable d'après les expériences de Plateau et je le croirai jusqu'à preuve du contraire... (1) ».

Dans les essais de la deuxième catégorie, l'auteur utilisa des fleurs artificielles d'une structure assez rudimentaire, ainsi que le montre le texte suivant : « Comme il est prouvé pour moi que les Insectes, même ceux qui voient le mieux, distinguent les contours des objets d'une façon bien plus grossière et plus sommaire que nous (2), au lieu de m'efforcer d'imiter les fleurs naturelles avec tous les soins de l'art, je fabrique le 19 septembre, moi-même, très grossièrement, quelques fleurs en papier coloré ».

Forel introduisit une goutte de miel au milieu de chacun

---

(1) Op. cit., p. 36.

(2) On remarquera que Forel, par ses recherches antérieures, est arrivé, quant à la vision des formes chez les Insectes munis d'yeux composés, à des conclusions analogues à celles que j'ai défendues dans mes *Recherches expérimentales sur la vision chez les Arthropodes*.

de ses artifices. Pendant un quart d'heure de très nombreuses Abeilles passèrent et repassèrent au vol à côté de ceux-ci sans y faire la moindre attention, « malgré, dit l'observateur, le miel qui aurait dû frapper leur odorat si Plateau avait raison ».

Ici mon contradicteur perd de vue que j'ai dit textuellement la même chose dans les conclusions de mon travail de 1897. Voici comment je me suis exprimé : « 1° En général les Insectes observés n'ont fait aucune attention aux fleurs artificielles à couleurs vives, vides *ou contenant du miel*... et plus loin ; 3° les Insectes ne cherchent pas à pénétrer dans les corolles artificielles en papier ou en étoffe, soit que ces corolles ne renferment rien, *soit qu'elles contiennent du miel* (1) ».

Forel entraîna ensuite un certain nombre d'Abeilles à sucer le miel des simulacres et, dès lors, ces individus, imités au bout de peu de temps par d'autres Abeilles qui, ainsi que cela est bien connu, se rendent là où il y a déjà des butineuses, abandonnèrent les Dahlias pour revenir assidûment aux fleurs artificielles miellées.

En résumé, ces expériences de Forel n'infirment pas les miennes et tendent plutôt à en prouver l'exactitude.

L'exposé des essais d'Eugen Andreae sur les Dahlias, qui parut probablement très clair à leur auteur, manque de précision et, comme je l'indiquerai, laisse planer certains doutes dans l'esprit du lecteur.

Étant à Cadenabbia (lac de Côme) vers la fin de l'été, Andreae effectua les deux expériences suivantes (2) :

Un groupe de *Dahlia variabilis* comprend des pieds à inflorescences doubles et des pieds à inflorescences simples. Ces dernières sont bien visitées par *Apis mellifica*, *Megachile centuncularis* et *Panurgus* (probablement *P. dentipes*).

---

(1) PLATEAU, *Comment les fleurs attirent les Insectes*, 5e partie, pp. 876 et 877 (32 et 33 du tiré à part).

(2) ANDREAE, *In wiefern werden Insekten, etc.* (OP. CIT., pp. 459-460)

L'observateur coupe quatre capitules (il néglige d'indiquer s'ils étaient simples; c'est probable), les place dans un pot (Topf) enveloppé de papier vert et qu'il couvre d'abord quelque temps afin que l'odeur des fleurs s'y concentre, puis fixe à l'une des tiges de Dahlia une grande fleur de papier très visible d'un jaune clair (eine grosse auffällige hellgelbe Papierblume). Ici, de nouveau, il y a obscurité, cette fleur artificielle était-elle une imitation de Dahlia ?

Le résultat, en deux heures d'observations, fut :

	Pot.	Fleur de papier.
Apis mellifica	0	3
Megachile	0	10
Panurgus	0	6
	0	19

Les Hyménoptères volaient vers la fleur de papier (die Bienen beflogen die künstliche Blume) soit directement, soit en partant d'une des inflorescences réelles restées en place.

Ici encore, les indications sur les allures des Hyménoptères sont un peu vagues; il n'y a pas moyen de discerner s'il s'agit des courbes exploratrices et des crochets au vol que j'ai souvent mentionnés moi-même, ou d'une attraction plus nette.

De ce que le pot contenant des fleurs coupées n'attira aucun Insecte, Andreae déduit que l'action attractive de l'odeur n'existe pas. J'espère pouvoir démontrer dans un autre travail ce que valent tous ces essais au moyen de fleurs coupées et maniées.

Dans une deuxième expérience effectuée le lendemain à la même place, Andreae agit de la façon suivante :

Trois capitules de Dahlia simple restaient encore sur les plantes, il les coupe, les cache dans un pot comme ci-dessus

et y substitue des simulacres en papier de soie bien imités. En deux heures environ il obtint :

	Pot.	Fleur artificielle.
	—	—
Apis mellifica . . .	0	1
Megachile	0	12
Panurgus	0	2
	0	15

Après la première demi-heure, l'auteur avait éloigné le vase contenant des capitules coupés et cependant, dit-il, les Hyménoptères continuaient à voler vers la touffe de Dahlias, ce qu'il attribue à la présence des fleurs artificielles.

Je ne puis ici que répéter une critique déjà formulée : pour qui connaît un peu les habitudes des Apiaires, il est plus que probable qu'Andreae, après avoir coupé et caché les capitules réels, *sans les remplacer par des copies,* aurait vu pendant longtemps des Abeilles revenir aux Dahlias *sans fleurs quelconques* (1).

J'aborde enfin les expériences sur les Dahlias artificiels faites par Mlle Wery (2). Celle-ci n'a pas employé les Dahlias seuls, mais toujours en mélange avec d'autres fleurs imitées d'*Eschscholtzia,* parfois, en outre, d'*Helianthus* et d'*Aster*, de sorte qu'il est impossible, dans la description des phénomènes, de discerner la part qui revient isolément aux Dahlias.

Comme une dizaine d'expériences dans des conditions variées ont été exécutées par Mlle Wery en se servant de ces fleurs artificielles et que leur exposé complet serait fort long, je n'insisterai que sur le cas ci dessous, renvoyant, pour le reste, le lecteur au travail original.

---

(1) J'ai relevé cette grave erreur d'Andreae en décrivant mes expériences sur les *Althaea* et sur les Pavots, chapitre II, §§ 6 et 7.

(2) Wery, *Quelques expériences sur l'attraction des Abeilles, etc.* (Op. cit., pp. 1243 à 1253.)

Dans deux essais (11 et 12 septembre 1904), l'auteur a placé à plusieurs mètres l'un de l'autre, deux bouquets semblables, l'un naturel, l'autre artificiel, composés chacun de neuf *Eschscholtzia* et de deux *Dahlia*. Toutes les vingt minutes, les bouquets étaient changés de place. L'observation dura, au total, trois heures et quarante minutes. Les nombres d'Abeilles se rendant aux deux bouquets furent analogues ; vingt-deux Abeilles aux fleurs naturelles et dix-neuf aux fleurs imitées ; d'où Mlle Wery conclut que les fleurs artificielles attirent presque autant que les fleurs naturelles.

En apparence oui, si l'on s'en tient aux chiffres cités, mais en réalité probablement non, car il y a ici à tenir compte de trois choses importantes : 1° l'endroit où les expériences eurent lieu ; 2° les allures des Insectes ; 3° la composition des fleurs artificielles employées.

Passons ces trois ordres de faits en revue :

1° *L'endroit*. Mlle Wery ne s'est pas aperçue de l'erreur qu'elle commettait en faisant ses expériences au moyen de fleurs artificielles, les 11 et 12 septembre, à la place même où elle venait d'exécuter les 26, 27, 28, 29 août, 6 et 10 septembre, une série de huit expériences à l'aide de bouquets de fleurs naturelles corollées ou décorollées.

Ainsi qu'a bien voulu me le faire remarquer M. Gaston Bonnier dans une de ses lettres, ces places où opérait l'auteur pouvaient fort bien être devenues des places habituelles où les Abeilles se seraient rendues même si on y avait déposé n'importe quoi.

2° *Les allures des Insectes*. Mlle Wery avoue très consciencieusement que « la plupart des Abeilles se posent à peine sur le bouquet artificiel ; elles s'aperçoivent rapidement de l'erreur dans laquelle elles sont tombées et s'envolent aussitôt, trois d'entre elles n'ont même fait que frôler le bouquet ». C'est-à-dire, très vraisemblablement, que, si j'avais assisté aux expériences, j'aurais simplement, constaté de ces hésitations, courbes ou crochets au vol que j'ai signalés et décrits en maints passages de mes travaux et que Forel a fort bien vus aussi.

La suite de la description de Mlle Wery s'explique par : 3° *la composition des fleurs artificielles employées*. J'ai appelé l'attention sur cette composition dans le chapitre I, § 2; raideur des pétales obtenue par de l'amidon, teinture jaune au safran, filaments enduits de gomme et roulés dans des grains de semoule ou de tapioca, étamines à anthère en pâte, etc.

Rien de bien étonnant alors à ce que l'auteur ait remarqué deux Abeilles « qui ont visité complètement la fleur sur laquelle elles s'étaient posées, la contournant de toutes manières, fouillant même entre les étamines pour ne s'envoler qu'ensuite ».

Les autres expériences de Mlle Wery sur des fleurs imitées concernent des fleurs artificielles à découvert et des fleurs naturelles dans un récipient en verre, des fleurs artificielles à découvert et des fleurs naturelles dissimulées sous du feuillage, des fleurs artificielles voyantes et des fleurs naturelles ternes (Réséda), plus quelques essais sur l'action du miel.

Les trois objections que j'ai formulées précédemment sont applicables à l'ensemble. D'autres critiques me seraient faciles; je m'en abstiendrai ici afin d'écourter, me réservant de les émettre dans des publications ultérieures.

B. — Expériences personnelles sur le « Dahlia variabilis » artificiel.

Mes essais sur cette espèce ayant eu lieu postérieurement à ceux de Forel, d'Andreae et de Mlle Wery, j'ai naturellement évité avec soin les influences perturbatrices ou les causes d'incertitude que présentaient les expériences de mes prédécesseurs, de telle sorte que les résultats ont probablement une plus grande valeur.

Je me suis placé dans trois conditions expérimentales, les imitations étant mises : *a*) sur des pieds de Dahlias non fleuris de manière à supprimer ainsi les causes perturbatrices résultant 1° de l'attraction exercée par des inflorescences naturelles de la même espèce et 2° de l'habitude acquise par les Insectes

et principalement les Hyménoptères de visiter des fleurs à une place déterminée; *b*) sur des pieds de Dahlias en fleurs; *c*) à une certaine distance des capitules naturels, mais sur la route des Insectes.

Cinq expériences ont été effectuées; pour abréger, je n'en décrirai que trois.

a) *Les imitations sont sur des pieds de Dahlias non fleuris.*

Expérience n° 1. — 9 juillet 1905, de 9 h. 30 à 10 h. 30. Temps très beau, très chaud, beaucoup d'Insectes.

Trois forts pieds de *Dahlia variabilis* simple sont en boutons prêts à s'ouvrir; mais ces boutons sont encore *entièrement verts*. Il n'y a aucun capitule épanoui.

Les pieds de Dahlia sont bien exposés en plein soleil. A 3 mètres de distance existe une énorme *Bryonia dioica* couvrant un berceau de jardin et attirant des légions d'Abeilles, de Bourdons, d'autres Hyménoptères et de Diptères (Volucelles. Eristales, Hélophiles, Syrphes, Muscides).

Avant d'installer l'expérience, je constate, fait très important, que des Hyménoptères de petites taille (*Odynerus*, *Osmia*, etc.), des Diptères (*Lucilia*, *Musca*, etc.) tourbillonnent autour des Dahlias non fleuris et se posent sur leurs feuilles. Il ne faudra donc pas en tenir compte.

Je fixe sur ces trois pieds de Dahlias, à la hauteur normale, en mélange et convenablement espacés, neuf Dahlias artificiels bien imités, savoir : trois jaunes, trois rouges et trois couleur saumon.

Ces copies, qui font complètement illusion, sont en papier raidi par de la gaze de coton. Tout est en papier, y compris les fleurons centraux. Aucune substance attractive quelconque n'a été employée.

L'observation attentive durant une heure donne ce qui suit :

1° L'immense majorité des Abeilles se rendant à la Bryone ou en partant et passant, par conséquent, à une faible distance des imitations, agit comme si ces imitations de couleurs éclatantes n'existaient pas;

2° Deux fois des Bourdons (*Bombus hypnorum* et *B. terrestris*) ont passé au vol *immédiatement devant* les imitations sans s'en préoccuper;

3° La plupart des Diptères (*Eristalis tenax*, *Helophilus floreus*, *Syr-*

phus, etc.) allant à la Bryone ou en revenant et passant devant les simulacres se comportent comme si ces imitations étaient absentes ;

4° Six fois des *Pieris rapae* ou *napi* ont passé à proximité des copies sans se détourner, bien que les Lépidoptères diurnes soient des visiteurs fréquents des Dahlias naturels.

En somme, presque tous les Insectes, nombreux, je le répète, ignorèrent tout à fait l'existence des fleurs artificielles.

Quant aux quelques erreurs commises par ces animaux, elles se réduisent à ceci :

2 *Apis mellifica* ont effectué au passage un seul crochet autour des imitations.

2 *Apis mellifica* ont fait au passage un crochet *douteux*.

1 *Megachile ericetorum* a hésité un instant devant une copie.

4 Très petits Hyménoptères indéterminés ont agi de même.

2 Petits Muscides, idem.

1 *Lucilia Caesar*, idem.

Aucun de ces Insectes ne s'est posé sur une fleur artificielle.

C'est-à-dire, en tout, douze erreurs plus ou moins réelles, dont quatre seulement de la part d'Abeilles, malgré la multitude d'Insectes présents.

L'attraction par les Dahlias artificiels a donc été ici presque nulle, bien que les conditions expérimentales fussent irréprochables.

b) *Les imitations sur des pieds de Dahlias en fleurs, par conséquent mélangées à des capitules naturels.*

Expérience n° 2. — 16 juillet 1905, de 9 h. 30 à 10 h. 45. Temps beau et chaud.

Sur l'ensemble de cinq pieds de Dahlia, à une bonne exposition au soleil, il y a trois capitules épanouis : un saumon, un rouge, un pourpre.

Les pieds de Dahlia sont en ligne; parallèlement et derrière eux se trouvent un rideau de Lilas, puis une grande muraille, de sorte que les Dahlias sont abordés par les Insectes d'un seul côté.

Je fixe, à la hauteur voulue, entre le feuillage de ces plantes, les neuf Dahlias artificiels déjà décrits.

Le lecteur fera attention qu'il y avait ainsi *trois fois plus* de capitules imités que de capitules naturels; les chances d'erreur de la part des Insectes étaient donc, en apparence, trois fois plus nombreuses.

Ces conditions expérimentales qui peuvent se résumer par ces mots : *attraction vers les Dahlias par des capitules naturels, présence de capitules artificiels en plus grande quantité*, devaient, si mes adversaires avaient raison, amener presque tous les animaux à se tromper.

On va voir que ces prévisions ne se réalisèrent guère. En cinq quarts d'heure, j'observe :

1° Insectes se rendant directement aux capitules naturels sans se préoccuper des artifices :

6	*Apis mellifica* visitent	directement	le capitule naturel	pourpre.
8	—	—	—	saumon.
2	—	—	—	rouge.
8	*Bombus terrestris*	—	—	pourpre.
2	*Stelis aterrima*	—	—	pourpre.
1	—	—	—	rouge.
1	*Eristalis tenax*	—	—	rouge.
—				
28				

2° Insectes passant *à proximité*, devant l'ensemble, sans s'inquiéter des imitations :

2 *Apis mellifica.*
3 *Bombus terrestris.*
4 *Pieris rapae.*
1 *Vanessa urticae.*
—
10

Donc, en somme, trente-huit fois des Insectes fécondateurs des Dahlias se sont trouvés tout près des fleurs artificielles et n'y ont prêté aucune attention.

Passons maintenant aux erreurs commises :

3° Insectes commettant le maximum d'erreur, c'est-à-dire se portant

vers une imitation sans avoir visité d'abord une inflorescence naturelle.

2 *Apis mellifica* ont tourné, au vol, autour d'une imitation jaune.
1 — a — — rouge.
2 *Stelis aterrima* ont — — jaune.
1 — a — — saumon.
1 — a — — rouge.
1 *Osmia adunca* s'est posée un instant sur les fleurons périphériques d'une imitation jaune.
1 *Pieris rapae* a tourné, au vol, autour d'une imitation jaune.
1 — s'est posée un instant sur les fleurons périphériques d'une imitation rouge.
1 *Pieris rapae* s'est posée un instant sur le centre d'une imitation jaune.
1 *Vanessa urticae* s'est posée un instant sur les fleurons périphériques d'une imitation rouge.

12

4° Insectes commettant une faible erreur, c'est-à-dire allant d'abord à un capitule naturel, puis *au départ seulement* tournant un instant autour d'un artifice :

1 *Apis mellifica.*
2 *Stelis aterrima.*

On remarquera que pas un *Bombus* n'a commis d'erreur, que sur vingt-deux vols d'Abeilles vers les Dahlias, il n'y eut que quatre erreurs consistant exclusivement à tourner un instant autour d'un simulacre et que sauf le cas de l'*Osmia adunca,* sans grande valeur puisque l'Insecte s'était posé sur un fleuron périphérique, le reste est le fait de quelques Lépidoptères diurnes et du petit *Stelis aterrima,* Hyménoptère presque négligeable car il tourne autour de tout et se pose sur tout.

Jamais il n'y eut de tentative de succion ou de recherche de pollen dans les imitations, et les quelques Abeilles qui hésitèrent devant les fleurs artificielles se portèrent toujours presque immédiatement sur des Dahlias vrais.

La conclusion qui s'impose est donc celle-ci : bien qu'il y eût trois fois plus de capitules artificiels que de capitules réels, l'attraction par les imitations fut faible.

Dans les expériences n°s 3 et 4, il y avait encore mélange de fleurs naturelles et artificielles sur les plantes. Lors du n° 3, les nombres de capitules réels et imités étaient peu dissemblables; lors du n° 4, le nombre des capitules réels était, au contraire, double de celui des imitations.

Les résultats analogues à ceux de l'expérience n° 2 décrite et même meilleurs, puisque sur soixante-quinze vols d'Insectes observés *aucun* individu ne se posa sur des artifices, démontrent, une fois de plus, le faible rôle attractif de la coloration seule.

c) *Les imitations à une certaine distance des fleurs naturelles, mais sur la route des Insectes.*

Expérience n° 5. — 26 juillet 1905, de 2 h. 25 à 3 h. 25. Temps beau, très chaud.

Huits pieds de Dahlias simples plantés en ligne devant une muraille et une rangée de Lilas, abordables, par conséquent, par les Insectes, d'un seul côté, portent dix-huit inflorescences naturelles roses, rouges, pourpres et de couleur saumon.

A 2 mètres en avant de la ligne des Dahlias, en plein soleil, je plante trois piquets espacés, garnis de feuillage frais et servant de supports aux neuf capitules artificiels déjà employés dans mes essais précédents. Ces imitations, dont les couleurs sont mélangées, situées à la même hauteur au-dessus du sol que les fleurs réelles, sont tournées vers celles-ci.

Les Insectes observés, se rendant aux Dahlias naturels, passaient par l'espace de 2 mètres de largeur compris entre les fleurs véritables et les imitations, circulaient donc devant ces dernières.

En une heure, je constate ce qui suit :

1° Insectes se rendant directement aux Dahlias naturels, sans s'inquiéter des imitations devant lesquelles ils passent :

1	arrivée d'*Apis mellifica* qui visite	2 capitules naturels.
32	arrivées de *Bombus hypnorum* qui visitent .	99 —
2	— — *Bombus distinguendus* qui visitent	2 —
2	— — *Bombus terrestris* qui visitent. .	7 —
2	— — *Megachile centuncularis* qui visitent	6 —
39		116

2° Autres Insectes ne se rendant pas aux Dahlias naturels, mais passant au vol à quelques décimètres des imitations, les rasant parfois et ne s'en préoccupant pas :

1 passage d'*Apis mellifica*.
5 passages de *Bombus hypnorum*.
1 passage de *Bombus terrestris*.
1 passage de *Bombus distinguendus*.
—
8

Plus dix-huit passages de *Pieris rapae* ou *napi* et un de *Vanessa* Io.

Si nous négligeons les Lépidoptères pour ne retenir que ce que les Hyménoptères ont fourni, on voit que, dans quarante-sept cas très nets, ces Insectes ont complètement ignoré les imitations.

Quant aux erreurs, du reste en fort petit nombre et peu sérieuses, elles se réduisent à ceci :

1 *Bombus hypnorum* a hésité un instant, au passage, devant les imitations.
2 *Id.* ont hésité un instant en revenant des fleurs naturelles.
1 *Apis mellifica* a hésité un instant, au passage.
—
4

En outre, un Diptère, *Syrphus pyrastri*, a présenté une hésitation au vol, puis s'est rendu à des fleurs de *Clarkia*.

Donc au total, quatre erreurs seulement d'Hyménoptères sur cinquante et un vols observés de ces animaux, soit moins d'un douzième.

Cette proportion est encore plus faible si on la calcule pour tous les Insectes en observation, elle descend alors à un quatorzième.

Aucun individu ne s'est posé sur des artifices ni, par conséquent, n'a fait de tentative de succion.

Une fois de plus, l'effet attractif de Dahlias convenablement imités fut bien peu de chose.

Mes expériences sur les Dahlias ont tout simplement confirmé mes recherches antérieures sur d'autres fleurs artificielles, et leurs résultats, on en conviendra, sont bien différents de ceux que croient avoir obtenus Andreae et Mlle Wery.

Loin de voir les Dahlias imités presque aussi visités que les inflorescences naturelles, je n'ai constaté de la part du plus grand nombre d'Insectes qu'un dédain complet. Les erreurs relativement peu fréquentes ont présenté tous les caractères des hésitations de courte durée déjà décrites par moi ailleurs. Enfin, l'absence de visites sérieuses avec tentative de recherche de pollen ou de nectar résulte de la composition rationnelle de mes artifices dans lesquels toutes les substances attractives quelconques avaient été évitées.

§ 10. – *ZINNIA ELEGANS* JACQ.

A. — Historique.

Zinnia elegans est pour moi une vieille connaissance; depuis longtemps, je cultive chaque année cette belle composée; elle m'a servi à des observations démonstratives sur l'absence de

choix pour les couleurs de la part des Insectes [1]; ses visiteurs habituels et leurs allures me sont donc familiers.

Au point de vue spécial de l'attraction par les fleurs artificielles, Eugen Andreae a seul fait, avant mes recherches actuelles, les deux essais résumés ci-dessous sur des *Zinnia* [2] :

Des *Zinnia elegans* placés au soleil étant visités par de nombreux Lépidoptères diurnes, *Argynnis Aglaja* et *Vanessa urticae*, l'auteur mit dans le voisinage des fleurs naturelles, de grandes fleurs artificielles en papier dont il n'indique ni l'espèce, ni le nombre. L'observation dura deux heures pendant lesquelles *aucun Lépidoptère ne vola vers les imitations* (es flogen keine Lepidopteren daran).

Puis dans le but de s'assurer si les Insectes qu'il observait étaient influencés par l'odorat, Andreae versa dans le parterre un demi-verre d'éther [3]. Les Lépidoptères ne s'en inquiétèrent pas et continuèrent à visiter les *Zinnia* naturels. Essai au moins étrange et qui, vu l'excessive volatilité de l'éther et son odeur florale même ne devait *a priori* donner aucun résultat.

La seconde expérience d'Andreae fut plus laborieuse. Il employa cinquante fleurs de papier imitant les couleurs principales des *Zinnia* et attachées aux tiges de ces plantes, tandis que les *Zinnia* naturels (vraisemblablement tous cueillis, quoique l'auteur ne le dise pas explicitement) étaient enfermés sous plusieurs cloches en treillis métallique (Die natürlichen Blumen wurden in verschiedene Drahtglocken getan), pour voir si les Insectes les découvriraient par l'odorat.

---

(1) PLATEAU, *Nouvelles recherches sur les rapports entre les Insectes et les fleurs. Deuxième partie. Le choix des couleurs par les Insectes.* (MÉMOIRES DE LA SOCIÉTÉ ZOOLOGIQUE DE FRANCE, 1899, t. XII, nº 4, pp. 362, 365, 366.)

(2) ANDREAE, *In wiefern werden Insekten, etc.* (OP. CIT., pp. 462.)

(3) Probablement de l'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle, bien qu'il ne spécifie pas.

L'observation dura trois heures et donna le résultat ci-après :

	Zinnia artificiels.	Zinnia naturels sous treillis métallique.
	—	—
Argynnis Aglaja . . .	14 visites.	0 visite.
Pieris brassicae . . .	3 —	0 —
Vanessa urticae . . .	2 —	0 —
Apis mellifica	30 —	0 —
	—	—
	49	0

Rapport de la couleur à l'odeur 49 : 0.

Ce résultat est tellement différent de celui de mes observations personnelles, qu'une critique serrée s'impose.

Démonstratif en apparence et lorsqu'on n'examine les choses que superficiellement, le résultat d'Andreae ne démontre en réalité rien du tout. En effet :

1° L'auteur supprime les *Zinnia* véritables qu'il cache sous des cloches en treillis, et fixe les imitations sur les tiges décapitées. Il est donc bien naturel que les Insectes habitués depuis plusieurs jours à trouver des capitules fournissant nectar et pollen aux extrémités des dites tiges, se jettent étourdiment, dès que l'expérimentateur s'est éloigné, *sur des objets quelconques*, occupant exactement les mêmes places et le même niveau. Et ce qui prouve bien que les faits se sont passés ainsi, c'est que quand, dans sa première expérience, des fleurs de papier étaient simplement *au voisinage de Zinnia intacts*, les Insectes négligeaient entièrement les simulacres.

Ceux qui ont critiqué mes premières recherches m'ont reproché plusieurs fois, et dans certains cas avec quelque raison, de ne pas assez tenir compte, chez les Insectes, du souvenir de l'emplacement de fleurs visitées. On voit que j'utilise l'argument là où il est applicable.

2° L'emploi de fleurs coupées sous des cloches en treillis me paraît être une seconde erreur expérimentale, car, de deux

choses l'une [1], ou bien les mailles du treillis étaient larges, hypothèse peu probable puisque, dans ce cas, les fleurs eussent été visibles et qu'Andreae voulait précisément les cacher, ou bien les mailles étaient assez petites pour que les *Zinnia* ne pussent être vus, et alors, l'air restant stagnant dans les cloches, la dissémination du parfum devrait être à peu près nulle [2].

B. — Expériences personnelles à l'aide de « Zinnia » artificiels.

EXPÉRIENCE N° 1. — 5 août 1904, de 3 h. 40 à 4 h. 40. Temps partiellement couvert.

Un parterre elliptique planté de *Zinnia elegans* de colorations variées est visité par d'assez nombreux Lépidoptères du genre *Pieris,* par des *Eristalis tenax, Eristalis arbustorum* et des *Syrphus ribesii.*

A 3 mètres à l'est du parterre et de façon à être en plein soleil quand il y a une éclaircie, on place, dans une pelouse, au milieu de feuillage, vingt *Zinnia artificiels,* cinq roses, cinq rouges, cinq jaunes, cinq blancs, en mélange; les imitations qui sont bonnes et produisent un joli effet sont portées par des tiges de longueur telle que les *Zinnia* artificiels sont à la même hauteur au-dessus du sol que les capitules naturels.

Tandis que les Insectes nombreux énumérés plus haut *visitent continuellement* les *Zinnia* véritables, on note, en une heure, ce qui suit pour les *Zinnia* imités :

Quatorze *Pieris* passent à proximité, au-dessus ou à côté des fleurs

---

(1) N'ayant pas vu les expériences d'Andreae et son texte étant peu explicite, je suis obligé de faire des suppositions.

(2) C'est là un fait élémentaire; les gaz, comme les liquides, sont en partie retenus par les treillis serrés. Les étoffes de nos vêtements sont en réalité des treillis, à mailles très petites je le concède, mais enfin des treillis; or, c'est grâce à elles qu'une couche d'air isolante se conserve autour de notre corps et nous protège en hiver contre une trop rapide déperdition de calorique, etc.; il est inutile de multiplier les exemples.

artificielles, en allant au parterre de fleurs naturelles ou en en revenant, *sans faire aucune attention aux imitations ;*

Une seule *Pieris* tournoie pendant un instant très court autour des fleurs factices ;

Un *Syrphus ribesii* agit de même.

Quatre *Eristalis tenax,* un *Eristalis arbustorum,* cinq *Syrphus ribesii* et une *Musca,* en tout onze Diptères se sont posés sur les fleurs artificielles, mais il faut ici tenir compte de ce que : 1° les *Syrphus* planent autour et se posent sur des objets quelconques n'ayant rien de commun avec des organes floraux et 2° l'examen attentif des *Eristalis* posés sur les imitations prouva que, comme les Eristales placés sur les brins d'herbe voisins, ces Insectes étaient là pour se brosser les ailes et les pattes.

Il n'y eut donc qu'une seule erreur bien réelle à noter, celle de la *Pieris* citée.

EXPÉRIENCE N° 2. — 13 août 1904, de 2 h. 20 à 3 h. 20. Temps beau et chaud.

Le parterre de *Zinnia* naturels comprend une centaine de capitules roses, rouges, jaunes et blancs visités par de nombreux Insectes, *Bombus terrestris, B. muscorum, Eristalis tenax, E. arbustorum, Syrphus ribesii, Musca* diverses, *Pieris rapae.*

On y place de-ci de-là, en mélange, les vingt *Zinnia* artificiels. Comme ces imitations sont très satisfaisantes et qu'il serait assez facile de les confondre avec les fleurs véritables qui les entourent, l'observation demande une attention soutenue.

En une heure les Insectes suivants butinant sur les capitules naturels, passent immédiatement à côté des simulacres *sans s'en préoccuper :*

Bombus terrestris	12 fois.
Bombus muscorum	2 —
Eristalis tenax	1 —
Eristalis arbustorum	1 —
Pieris rapae	16 —
	32 fois.

Il est impossible de compter pour les petites formes *Musca* et *Syrphus*. En doublant le chiffre précédent, on serait encore au-dessous de la vérité.

Donc, un grand nombre d'Insectes négligèrent absolument les imitations.

Pendant ce temps, les espèces ci-dessous se sont posées, mais chaque fois durant un instant seulement sur des *Zinnia* artificiels.

Eristalis arbustorum	4 fois.
Syrphus ribesii	12 —
Musca Sp.?	3 —
Musca corvina	1 —
Lucilia Caesar	2 —
Pieris rapae	1 —
	23 fois.

La plupart de ces animaux s'étaient posés *dans un but de repos*, aucun n'a fait de tentative de succion ou de récolte de pollen discernable.

On remarquera que pas un Hyménoptère n'a commis d'erreur, qu'un seul Lépidoptère s'est trompé et que les vingt-deux cas restants sont le fait de Diptères se posant, je le répéterai toujours, sur n'importe quoi [1].

Si l'on songe, d'autre part, au grand nombre d'Insectes qui visitaient en ce moment les *Zinnia* naturels, on en conclura que la prétendue attraction par les fleurs artificielles a été bien peu démonstrative.

Expérience n° 3. — 20 août 1904, de 2 h. 30 à 3 h. 30. Temps beau, chaud.

Les *Zinnia* naturels encore, au nombre d'une centaine, sont activement visités par *Bombus terrestris, B. muscorum, Apis mellifica, Eristalis tenax, E. arbustorum, Musca* diverses, *Pieris rapae* et un *Polyommatus Phlaeas*.

---

[1] Rappelons-nous les attrape-mouches en papier découpé suspendus au plafond des auberges de village et les Diptères qui s'y posent constamment.

Afin de varier les conditions expérimentales, on n'intercalle plus les imitations entre les fleurs réelles, on les groupe à distance, ainsi que dans la première expérience, mais en en modifiant un peu la disposition.

A 2 mètres à l'est du parterre et non à 3 mètres comme dans l'essai du début, donc plus près, dans une pelouse en plein soleil, on place les vingt *Zinnia* artificiels piqués au milieu du feuillage de trois plantes en pots non fleuries. Les imitations mélangées au point de vue des couleurs, à la même hauteur au-dessus du sol que les capitules naturels et contrastant vivement avec la teinte verte du gazon, sont très visibles.

Leur ensemble, avec le feuillage qui les entoure, occupe une surface rectangulaire de 60 centimètres de long sur 30 centimètres de large, et constitue une plaque multicolore éclatante devant, suivant les idées de quelques-uns, être extrêmement attractive.

Pendant l'heure d'observation :

1° L'immense majorité des Insectes visitant le parterre naturel ignore entièrement l'existence des copies;

2° 6 *Pieris rapae* ont passé au-dessus et à proximité des imitations *sans y faire attention;*

1 *Bombus terrestris* agit de même;
2 *Bombus muscorum* se comportent de la même façon.
—
9

3° D'autre part, durant le même temps :

1 *Bombus terrestris* s'est précipité, *sans s'y poser*, vers une des imitations;
2 *Eristalis tenax* se sont posés un instant sur un des simulacres;
7 *Eristalis arbustorum* ont fait de même.
—
10

Si, sans se laisser illusionner par ce chiffre de dix visites aux *Zinnia* artificiels, on tient compte :

a) Du grand nombre d'Insectes divers butinant à 2 mètres de là sur les capitules naturels;

b) Du fait que sur dix Insectes en apparence trompés, neuf sont des Diptères Syrphides se posant partout;

c) Du fait qu'il n'y eut erreur que de la part d'un seul et unique Hyménoptère;

d) Enfin, de l'absence totale d'erreurs de la part de Lépidoptères, on voit que l'attraction déterminée par les imitations a été bien faible, aussi faible que dans mes deux expériences précédentes, comme, du reste, le premier essai à résultat négatif d'Andreae permettait de le prévoir.

Pour les *Zinnia elegans*, la conclusion est, une fois de plus, celle que j'ai énoncée en 1897 : « *En général*, les Insectes observés n'ont fait aucune attention aux fleurs artificielles... »

CHAPITRE IV.

Helianthus et Leucanthemum.

---

§ 11. — *HELIANTHUS ANNUUS* L. (Vulgairement Grand-Soleil.)

A. — Historique.

Théoriquement, l'inflorescence de l'*Helianthus annuus* semble devoir être très attractive. C'est, en effet, la plus grande Composée connue cultivée dans les jardins. Les capitules énormes, pouvant atteindre 20 centimètres et plus de diamètre, se dressent au-dessus de toutes les autres plantes, à 2 mètres de hauteur; leurs multiples fleurons périphériques sont d'un beau jaune avec lequel contraste fortement la teinte brunâtre de l'ensemble des fleurons centraux. Impossible de réaliser à un plus haut degré les caractères vexillaires ou de fleur signal. Il est donc assez surprenant que l'on n'ait pas songé plus tôt à des expériences au moyen de Grands-Soleils imités.

Mes premiers essais à l'aide d'*Helianthus* artificiels datent du 5 août 1904, ceux de Mlle Wery (1) ont eu lieu postérieurement, en septembre de la même année, mais comme je n'avais pas publié mes résultats, cette observatrice doit être considérée comme ayant la priorité.

J'ai relaté (chapitre I, § 2) comment, grâce à L. Errera, j'avais eu l'occasion d'examiner les fleurs artificielles utilisées

---

(1) WERY, *Quelques expériences sur l'attraction des Abeilles, etc.* (OP. CIT., pp. 1248 à 1252.)

par Mlle Wery et entre autres l'*Helianthus*, dont elle a fait usage. Celui-ci n'est pas à proprement parler l'*H. annuus*, mais un *Helianthus* quelconque plus petit. Les fleurons périphériques d'un jaune trop ocreux sont en étoffe raidie par de l'amidon et teints au safran, matière d'origine végétale, odorante à l'état frais et couleur chlorophyllienne. Le groupe discoïde des fleurons centraux est pour la plus grande partie constitué par du velours de coton.

Mlle Wery n'a jamais employé l'*Helianthus* seul ; toujours il fut accompagné d'autres fleurs, *Aster*, *Dahlia*, *Eschscholtzia*, de sorte qu'ainsi que je l'ai fait remarquer à propos des Dahlias (§ 9), on ne peut discerner dans les résultats de l'auteur ce qui revient spécialement à une espèce florale déterminée.

Ayant déjà parlé des expériences de Mlle Wery exécutées simultanément à l'aide de fleurs artificielles et de fleurs naturelles, signalé sa conclusion suivant laquelle les Abeilles seraient attirées à peu près autant par les unes que par les autres et formulé mes objections, je ne pourrais ici que me répéter.

B, — Expériences personnelles sur l' « Helianthus annuus » artificiel.

Les imitations d'*Helianthus* que j'ai trouvées dans les magasins de fleurs artificielles étant franchement détestables, d'un diamètre si inférieur à la réalité et d'une structure si grossière que leur emploi eût conduit à des résultats faux, je confectionnai moi-même les capitules destinés à mes essais.

Malheureusement, n'étant pas encore assez prémuni en 1904 contre les causes possibles d'erreur provenant des matières entrant dans la composition des fleurs artificielles du commerce, je commis, lors de la fabrication du simulacre employé dans les expériences du mois d'août de cette même année, la faute regrettable d'utiliser les fleurons périphériques jaunes en étoffe imprégnée d'empois et teinte au safran empruntés à des fleurs artificielles achetées.

Ces expériences à point de départ défectueux, tout en montrant encore une attraction plus faible de la part de l'imitation que de la part de fleurs réelles, donnaient cependant un chiffre d'erreurs qui me déroutait et que je m'explique aujourd'hui. Elles étaient par conséquent mauvaises et devaient être recommencées au moyen d'un matériel irréprochable (1).

Je fis donc, en 1905, deux nouveaux *Helianthus* artificiels, d'un diamètre normal (22 centimètres) en y évitant soigneusement toute substance attractive. Les fleurons périphériques sont en papier doublé de gaze de coton, les cœurs bruns sont constitués par une surface circulaire bombée en grosse toile bourrée d'étoupe, colorée ensuite à l'aquarelle en n'utilisant comme couleurs que de la terre de sienne et du noir de fumée. De petits détails en papier découpé y sont en outre collés à la gomme arabique et simulent les fleurons centraux.

Ces capitules artificiels, placés dans du feuillage, font invinciblement illusion, avec ce correctif, car je tiens à tout dire, que les fleurons périphériques sont d'un jaune un peu plus pâle que celui des *Helianthus* véritables (2).

*
* *

Les *Helianthus* naturels sont habituellement visités chez moi par des Hyménoptères Apiaires, surtout des *Bombus*, par de nombreux Diptères, principalement des *Eristalis* et parfois par des Lépidoptères diurnes.

Comme dans d'autres recherches analogues, j'ai adopté les trois dispositions expérimentales suivantes :

a) Imitations placées sur la plante naturelle non encore

---

(1) Le lecteur trouvera peut-être ces détails futiles. Ils ont, au contraire, de l'importance, montrant que dans ce genre de recherches on ne saurait s'entourer de trop de précautions.

(2) Malgré diverses tentatives, il m'a été impossible d'arriver à la teinte scrupuleusement exacte. Du reste Mlle Wery qui utilisa des simulacres du commerce n'arrivait pas non plus à ce résultat, la teinte de ces derniers étant d'un jaune plus rougeâtre que nature.

fleurie, évitant ainsi l'action attractive de fleurs réelles de la même espèce et la cause d'erreur résultant de l'habitude prise par les animaux d'aller à une plante spéciale ;

b) Imitations placées en présence de fleurs naturelles de la même espèce ;

c) Imitations isolées loin de fleurs d'espèce semblable.

Six expériences ont été faites, je me limiterai à quatre descriptions.

a) Les imitations sont sur des *Helianthus* non fleuris. — Résultats combinés des expériences identiques, n°s 1 et 2, du 7 et du 10 juillet 1905, respectivement de 10 à 11 heures et de 9 à 10 heures. Temps très beau.

Quatre grands pieds d'*Helianthus annuus* portent des boutons à maturité, mais aucun capitule épanoui. Les boutons ne laissent voir aucune partie jaune.

A remarquer, pour l'appréciation des résultats, qu'au moment où les expériences vont être organisées, des Diptères (*Musca, Anthomyia*, etc.) se posaient sur tous les objets quelconques au soleil.

Je place sur les pieds d'*Helianthus*, à hauteur normale, les deux capitules artificiels décrits qui font absolument l'effet d'inflorescences naturelles. La distance qui les sépare l'un de l'autre est d'environ 1 mètre.

En deux heures, je note ce qui suit :

1° Insectes passant, au vol, à proximité immédiate des imitations *sans y prêter attention* :

1 *Bombus muscorum*.
14 *Eristalis tenax*.
3 *Muscides*.
4 *Pieris rapae*.
22

2° Insectes se posant sur des feuilles des plantes supports *sans remarquer les imitations* :

1 *Megachile ericetorum*.
1 *Odynerus parietum*.
5 *Eristalis tenax*.
4 Muscides.
11

3° Insectes se posant sur les imitations, ***manifestement pour se reposer,*** comme ils le font sur les feuilles :

1	*Osmia adunca* sur les fleurons périphériques [1].
1	*Prosopis vulgaris* —
10	Muscides —
1	*Musca* sur les fleurons centraux.
13	

4° Insectes commettant une erreur réelle :

En tout deux *Bombus,* l'un indéterminé, l'autre *B. lapidarius,* passant au vol, ont exécuté un simple crochet rapide devant l'un des capitules artificiels.

Ainsi, trente-trois Insectes ont ignoré complètement les simulacres, treize se sont posés dessus, mais pour se reposer et se brosser les ailes, ainsi qu'ils le font sur des feuilles ou sur des objets quelconques, et deux seulement, sur un total de quarante-huit, ont eu, au vol, une courte hésitation.

L'attraction par des *Helianthus* artificiels fut donc à très peu près nulle. Résultat d'autant plus net que les Eristales, visiteurs habituels des Grands-Soleils véritables, étaient assez nombreux.

b) Imitations en présence de fleurs naturelles de la même espèce.

Expérience n° 3. — 9 août 1905, de 9 à 10 heures. Temps beau.

Quatre plantes d'*Helianthus* portent ensemble quinze capitules épanouis à divers états de maturité. Ces inflorescences sont visitées par *Eristalis tenax* et *E. arbustorum* abondants, *Bombus terrestris* fréquents, des Muscides, quelques rares Abeilles et Lépidoptères.

Sur la ligne d'arrivée des Bourdons, je fixe à la même hauteur que les inflorescences réelles, au sommet de piquets garnis de feuillage, les deux *Helianthus* artificiels. Le plus rapproché des fleurs naturelles en est distant de 50 centimètres, le plus éloigné est à 1 mètre.

---

(1) Quand des Insectes se posent *pour butiner* sur des fleurs réelles d'*Helianthus,* ce n'est presque jamais sur les fleurons jaunes du pourtour, mais bien, directement sur les fleurons brunâtres du centre.

En une heure, je constate :

1° Que la grande majorité des nombreux Insectes se rendant aux Grands-Soleils naturels ne fait aucune attention aux imitations;

2° Que quatre *Bombus terrestris* et trois *Eristalis tenax* ont passé, au vol, à côté des simulacres sans s'en préoccuper;

3° Qu'une *Apis mellifica* et un *Eristalis tenax* se sont placés, uniquement pour se reposer, sur les fleurons périphériques d'une des imitations. L'Abeille s'est brossée pendant près de cinq minutes, puis est partie sans faire de tentative de visite réelle.

Les quelques erreurs observées, peu importantes du reste puisqu'elles n'ont consisté qu'en courtes hésitations, furent commises par un seul *Bombus terrestris*, une seule *Apis mellifica*, trois *Eristalis tenax* et quatre *Eristalis arbustorum*, hésitant, au vol, en tournant un instant autour d'une fleur fausse.

Bien que cette expérience prouve, encore une fois, le peu d'attraction exercée par les imitations, elle prête à une objection. On pourrait faire remarquer, en effet, qu'il n'y avait que deux capitules artificiels en présence de quinze capitules réels, et que cette disproportion explique pourquoi le plus grand nombre des Insectes s'est rendu uniquement aux fleurs vivantes.

C'est afin de répondre à cette critique assez fondée que j'ai effectué l'expérience suivante, dans laquelle les capitules naturels et imités étaient en nombres à peu près égaux.

Expérience n° 4. — 12 août 1905, de 9 h. 20 à 10 h. 20. Temps beau, un peu de vent.

Un pied *isolé* d'*Hélianthus* en un autre point du jardin que ceux ayant servi aux expériences précédentes, porte trois grands capitules épanouis et un capitule passé que les Insectes ne visitent plus.

Aux trois inflorescences naturelles fraîches se rendent des *Bombus terrestris* abondants, des *Apis mellifica* en petit nombre, des *Eristalis tenax* fréquents et quelques *Calliphora vomitoria*.

On place les deux imitations à même hauteur et même exposition, à

l'extrémité de piquets garnis de feuillage, l'une à 50 centimètres de la plante, l'autre à 1 mètre.

L'observation attentive, pendant une heure, a donné :

1° 23 fois des *Bombus* ont passé, au vol, à quelques centimètres des artifices, sans s'en préoccuper.
4 fois des *Eristalis* ont agi de même.
27

2° Deux fois des *Eristalis* se sont placés sur les fleurons jaunes d'une des imitations, *pour se reposer,* et y sont restés immobiles durant plus de quinze minutes.

Les seules erreurs constatées ont consisté dans ceci : deux *Bombus* ont montré une courte hésitation *douteuse* au passage, un unique *Bombus* a eu, au vol, une hésitation évidente, mais brève.

Ainsi, dans le cas des fleurs naturelles à peu près en même nombre que les fleurs artificielles, l'attraction exercée par ces dernières a été encore presque nulle.

La dernière expérience que je décrirai, parmi celles effectuées sur le Grand-Soleil, a une certaine importance en ce sens qu'elle semble bien démontrer que les expérimentateurs qui employèrent des fleurs artificielles du commerce firent une faute.

c) Imitations isolées, loin des fleurs naturelles de la même espèce.

Expérience n° 6. — 14 août 1905, de 9 h. 20 à 10 h. 20. Temps beau, très chaud.

Les imitations, cette fois au nombre de *trois,* en plein soleil, à la hauteur normale, sur des piquets dissimulés par du feuillage et distants l'un de l'autre de 50 centimètres, sont placées à un endroit où aucun essai n'avait été effectué, situé à au moins 15 mètres des *Helianthus* véritables et en dehors de la route suivie par les Hyménoptères se rendant à ceux-ci.

Ces imitations sont, outre les deux Soleils artificiels à fleurons péri-

phériques de papier utilisés dans les expériences de 1905, décrites ci-dessus, celui que j'avais eu le tort d'employer l'année précédente et dont les fleurons périphériques jaunes, en étoffe, teints au safran, etc., provenaient, ainsi que je l'ai expliqué, d'*Helianthus* artificiels achetés dans un magasin.

Les résultats d'une heure d'observation ont été :

1° Seize Insectes divers ont passé, au vol, devant les imitations sans les remarquer, savoir :

1 *Bombus terrestris.*
1 *Eristalis arbustorum.*
2 *Calliphora.*
11 *Pieris rapae* ou *Napi.*
1 *Rhodocera rhamni.*
16

2° Deux Insectes se sont posés sur des fleurons périphériques d'une imitation pour se reposer et se brosser, savoir :

1 *Apis mellifica.*
1 *Eristalis arbustorum.*

Les erreurs constatées furent les suivantes :

3° Neuf Insectes, autres que les précédents, ont eu une courte hésitation en passant au vol, savoir :

2 *Bombus terrestris.*
5 *Eristalis tenax.*
1 *Syrphus corollae.*
1 *Pieris brassicae.*
9

4° Un seul *Bombus terrestris* est arrivé directement aux simulacres et a ensuite hésité, au vol, devant eux, pendant un instant.

Aucun Insecte n'a fait de tentative de succion ou de recherche de pollen.

Enfin, fait absolument typique, *toutes les dix erreurs (neuf peu importantes et une seule sérieuse) ont eu lieu, ou ont commencé, devant l'imitation ancienne dont les fleurons jaunes en étoffe et teints au safran provenaient de fleurs artificielles achetées.*

Les conclusions à tirer de ces essais sur l'*Helianthus annuus* sont donc que, lorsqu'on se place dans de bonnes conditions expérimentales, les copies de l'inflorescence de composée en apparence la plus attractive par ses dimensions, par sa hauteur au-dessus du sol et par ses colorations tranchées, n'attirent pas plus les Insectes que toute autre fleur artificielle ne renfermant pas de matières susceptibles d'amener des résultats erronés.

§ 12. — *LEUCANTHEMUM VULGARE* LAMK. (*PYRETHRUM LEUCANTHEMUM* COSS. ET GERM.), vulgairement Grande-Marguerite.

A. — Historique.

Deux auteurs ont entrepris des essais à l'aide d'imitations plus ou moins exactes de *Leucanthemum vulgare*.

Le premier en date est Chr. Schröder (1). Ce savant observateur, après avoir constaté que des *Syritta pipiens* L. (Diptères Syrphides) négligeaient pendant les premières heures des capitules dont il avait supprimé les fleurons blancs périphériques, puis y faisaient quelques visites plus tard et enfin le lendemain se portaient beaucoup plus fréquemment sur ces inflorescences mutilées (2), phénomène qu'il attribue à ce que les

(1) SCHRÖDER, *Experimentelle Studien über den Blütenbesuch, besonders der Syritta pipiens* L. (ALLGEMEINE ZEITSCHRIFT FÜR ENTOMOLOGIE, t. VI, n° 12, p. 181, 15 juin 1901.)

(2) Dix-neuf visites à des fleurs mutilées contre quarante-six à des fleurs normales.

Diptères s'étaient graduellement habitués à l'aspect nouveau des capitules décorollés, institua l'expérience suivante :

Sur une touffe garnie originairement de douze capitules, il en supprima six et fixa, sur chacun de leurs pédoncules décapités, autant de fleurs sommairement imitées constituées chacune d'un disque de papier blanc d'environ 4 centimètres de diamètre orné, en son milieu, d'un autre fragment de papier de la grandeur et de la couleur d'un cœur jaune de Leucanthème.

Durant une demi-heure d'observation faite dans la matinée, les *Syritta* visitèrent les capitules vrais, mais ne firent aucune attention aux fleurs artificielles. Seuls deux Muscides et un Eristale se rendirent à des imitations, mais clairement pour se reposer.

L'après-midi de ce même jour, il humecta les six inflorescences en papier de quelques gouttes d'une décoction de fleurs fraîches de Leucanthème et, de nouveau, ne vit, en une demi-heure, aucun Insecte visiter les simulacres; mais lorsqu'il eut garni trois des imitations d'un peu de miel, il put constater, en une nouvelle demi-heure, dix visites à ces fleurs fausses miellées, contre douze visites aux fleurs normales, les Diptères s'arrêtant plus longuement aux imitations garnies de miel et y revenant à plusieurs reprises.

Jugeant probablement ses copies en papier trop grossières, Schröder attacha sur la plante trois capitules artificiels de Leucanthème en étoffe. Dans la demi-heure qui suivit, il vit un Diptère visiter l'un de ces nouveaux artifices, mais celui-ci était étroitement entouré par quatre capitules naturels et l'auteur, très loyalement, concède que l'odeur de ces fleurs naturelles fut probablement la cause attractive.

Enfin, ayant trempé les imitations en étoffe dans une décoction de fleurs de Leucanthème, puis, après dessiccation et addition de quelques nouvelles gouttes du liquide, les ayant encore une fois attachées sur le végétal, il put, en trois quarts d'heure, compter sept visites aux inflorescences fausses, contre vingt-quatre aux inflorescences vivantes.

Quel est le lecteur qui, en parcourant ce résumé des intéressantes expériences de Schröder, n'y retrouve absolument le tableau de ce que j'ai décrit moi-même dans mes travaux antérieurs? Schröder voit la généralité des Insectes se montrer indifférents aux fleurs artificielles et les seules visites sérieuses qu'il constate de la part des *Syritta* s'adressent précisément à des imitations rendues odorantes.

Le second auteur dont il me reste à parler à propos du Leucanthème est Aug. Weismann (1).

Weismann, dont je ne connais malheureusement le travail que par une analyse, fixa un *Leucanthemum* artificiel au milieu de capitules naturels de la même espèce, très visités en ce moment par des Lépidoptères diurnes. Presque tous les Papillons passaient à une faible distance de l'imitation sans s'en préoccuper, mais l'observateur vit cependant deux de ces Insectes se poser sur le capitule imité et tenter d'introduire leur trompe dans les simulacres de fleurons centraux. Ils ne s'envolèrent, dit-il, qu'après avoir constaté l'inutilité de leurs efforts.

L'essai de Weismann confirme encore une fois ma conclusion générale, puisque *presque tous les Papillons passaient à une faible distance de l'imitation sans s'en préoccuper*. Quant aux deux visites avec tentative de succion, je montrerai plus loin qu'elles peuvent probablement s'expliquer par la nature des matériaux entrant dans la composition des Leucanthèmes artificiels du commerce.

B. — Expériences personnelles sur le « Leucanthemum vulgare ».

Rappelons que, d'après Hermann Müller, J. Mac Leod, Paul Knuth (2), etc., le Leucanthème naturel est visité par un très grand nombre d'Insectes divers, Hyménoptères, Apiaires, Syrphides, Muscides et Lépidoptères.

---

(1) Weismann, *Vorträge über Descendenz Theorie, gehalten an der Universität Freiburg in Breisgau*. Iena, 1902.

(2) Knuth, *Handbuch der Blütenbiologie*, t. II, 1re partie, p. 624.

Quatre expériences ont été effectuées en me plaçant dans deux conditions expérimentales totalement différentes :

a) Les imitations étant fixées sur la plante non fleurie;

b) Les imitations étant placées partiellement en contact avec des inflorescences réelles et partiellement à une certaine distance.

a) *Imitations fixées sur la plante non fleurie.*

Combinaison des résultats des expériences nos 1 et 2 du 30 mai 1904, faites de 9 à 10 heures du matin, puis de 2 h. 15 à 3 h. 15 l'après-midi, avec enlèvement des simulacres dans l'intervalle. Beau temps.

Une assez forte touffe de Leucanthème, absolument *isolée*, bien exposée au soleil, porte de vingt-cinq à trente boutons devant éclore dans quelques jours, mais pas un seul capitule ouvert.

J'attache sur la plante douze capitules imités (trop bien imités, ainsi que je l'expliquerai à la fin de ce paragraphe), achetés dans un magasin de Gand.

Mes imitations dépassent un peu (de 10 centimètres au plus) le niveau général des boutons, de façon à pouvoir distinguer facilement si des Insectes s'adressent à ces boutons ou aux simulacres.

Le choix d'une touffe ne portant que des boutons avait, comme dans d'autres cas que j'ai relatés plus haut, une importance réelle. En effet, dans ces conditions spéciales, le vol des Insectes vers les capitules artificiels devait signifier nettement que ces Arthropodes étaient attirés soit par la forme, soit par la couleur des copies, et que leur arrivée ne provenait point de ce qu'ils avaient appris antérieurement, par la présence de capitules naturels, le chemin du végétal.

De petits Muscides indéterminés, probablement des *Anthomyia*, des *Musca domestica*, des *Calliphora vomitoria*, se posaient un peu partout, sur un petit mur voisin, sur des feuilles, sur le sol, et *cela avant toute installation de l'expérience*, chose à noter pour ne pas émettre de conclusions erronées.

Enfin, des Abeilles, des Bourdons, de nombreuses *Pieris* volaient dans le jardin.

Les résultats d'une observation attentive pendant ces deux heures furent les suivants :

1° Vingt-six fois des Insectes passèrent au vol à proximité (1) des Leucanthèmes artificiels, sans y prêter la moindre attention, savoir :

4 *Musca domestica.*
2 Petits Muscides indéterminés.
1 *Calliphora vomitoria.*
18 *Pieris napi* ou *rapae.*
1 *Pieris brassicae.*
26

2° Cinq petits Muscides ont tournoyé, au vol, autour des boutons naturels, sans se préoccuper des capitules artificiels.

3° Deux *Pieris napi*, mâle et femelle, se poursuivant pour la reproduction, ont tournoyé un moment autour de l'ensemble.

4° Un seul petit Muscide s'est posé un instant sur une des imitations.

En résumé, trente et une fois des Insectes Diptères et Lépidoptères ont montré l'indifférence la plus complète pour les fleurs imitées. Deux Lépidoptères seulement ont tourné autour des simulacres, mais ils se poursuivaient en vue de l'accouplement, et les imitations n'étaient, je pense, pour rien dans la direction qu'ils avaient prise. Quant au petit Muscide posé sur un capitule faux. il s'était placé là, au soleil, comme il l'aurait fait sur une feuille.

A noter, en outre, qu'aucun des Hyménoptères, Abeilles et Bourdons divers, butinant à quelques mètres de distance, ne s'est porté vers les imitations de *Leucanthemum*.

b) *Imitations placées partiellement au contact d'inflorescences réelles et partiellement à une certaine distance.*

Afin d'abréger, je ne décrirai qu'une des deux expériences à peu près identiques effectuées à une semaine d'intervalle, choisissant intentionnellement le n° 3, qui est le moins favorable à ma thèse.

(1) Le terme *à proximité* signifie ici que le passage a eu lieu, au maximum, à 1 mètre de distance.

Expérience n° 3. — 14 juin 1904, de 9 à 10 heures. Temps beau, très chaud.

La même touffe de Leucanthème, directement exposée au midi et recevant le soleil en plein, porte actuellement trente capitules épanouis.

Les Insectes qui la visitent sont des Muscides, des *Syritta pipiens* abondants, quelques Eristales, une Abeille domestique, un petit Hyménoptère indéterminé, un *Odynerus parietum.*

Je fixe au milieu de la touffe cinq capitules artificiels placés, cette fois, au même niveau que les fleurs réelles, puis, à 1 mètre de là, à la même exposition, je place un deuxième groupe *isolé* de sept autres Leucanthèmes artificiels.

Cette disposition permet de se rendre compte de l'influence que peut avoir le voisinage immédiat de fleurs naturelles pour attirer des Insectes sur des copies en contact avec celles-ci.

Voici les résultats très démonstratifs obtenus en une heure :

1° Les inflorescences naturelles ont reçu cinquante-trois visites, savoir :

Syritta pipiens	17 visites.
Eristalis arbustorum	4 —
Eristalis tenax	1 —
Musca	28 —
Apis mellifica	1 —
Petit Hyménoptère.	1 —
Odynerus parietum	1 —
	53 visites.

2° Pendant ce temps, les capitules artificiels placés au milieu des fleurs naturelles n'ont reçu que trois visites plus ou moins douteuses se décomposant comme suit :

Une *Syritta pipiens* s'est posée un instant sur un des fleurons blancs périphériques d'une imitation ;

Une *Musca* a fait une visite douteuse rapide ;

Un *Eristalis arbustorum* s'est posé *un instant* sur le cœur jaune d'une copie.

3° Enfin, durant cette heure, le groupe artificiel isolé n'a attiré l'attention d'*aucun Insecte*, absolument.

On peut donc récapituler les faits ainsi :

Fleurs naturelles.	Fleurs artificielles au milieu des fleurs naturelles.	Fleurs artificielles isolées.
53 visites.	3 visites douteuses.	0 visite.

Cette expérience semble bien prouver que si les Leucanthèmes artificiels ont reçu quelques pauvres visites (1), cela n'était dû, comme Schröder l'avait déjà supposé, qu'à l'attraction exercée par les fleurs naturelles qui les entouraient immédiatement.

Au commencement de juillet, la floraison du *Leucanthemum vulgare* étant terminée dans mon jardin, je fus obligé, pour faire quelques derniers essais, de m'adresser à une autre Composée d'aspect analogue. J'utilisai la variété à fleurons centraux jaunes et à fleurons périphériques blancs de la *Dimorphotheca pluvialis* Mönch., variété ressemblant assez au Leucanthème commun pour tromper tout autre qu'un botaniste.

La plante était bien exposée au soleil et située à plus de 30 mètres de la place occupée par les Leucanthèmes ayant servi aux expériences précédentes. Deux expériences furent effectuées, en voici les résultats :

Combinaison des résultats de deux expériences du 4 et du 6 juillet 1904, chacune de 2 à 4 heures. Temps très beau, très chaud.

Le nombre des Insectes visiteurs est beaucoup moindre que sur les Leucanthèmes.

---

(1) On peut même se demander si les deux visites de *Syritta* et d'*Eristalis* à des imitations ont quelque valeur. En effet, j'ai déjà rappelé que j'avais démontré (*Les Syrphides admirent-ils les couleurs des fleurs?*

Douze Leucanthèmes artificiels, en deux petits groupes, sont placés entre les *Dimorphotheca* dont ils se distinguent à peine.

En quatre heures, les Dimorphothèques naturelles ont reçu les visites de neuf Insectes s'y rendant directement. sans se préoccuper des imitations, savoir :

1 *Megachile*.
2 *Eristalis*.
1 *Syrphus pyrastri*.
4 *Musca*.
1 *Pieris rapae*.
—
9

Un seul *Bombus terrestris* femelle a commis une erreur, effectuant une tentative réelle, *mais rapide*, à l'un des groupes de Leucanthèmes artificiels, tentative tellement rapide qu'il me fut impossible de voir si l'Insecte avait essayé de plonger sa trompe au milieu des fleurons centraux.

Si nous résumons cette assez longue série d'expériences sur le *Leucanthemum vulgare* effectuées à des dates différentes, dans des circonstances variées, ayant duré en totalité huit heures et pendant lesquelles cent quarante Insectes au moins, Hyménoptères, Diptères et Lépidoptères ont été observés, nous ne trouvons à relever en fait d'attraction exercée par des fleurs artificielles que :

a) Un seul cas assez net, celui du *Bombus terrestris* cité plus haut ;

b) Six cas très douteux, savoir : une *Musca*, une *Syritta* et un *Eristalis* posés sur une des imitations dans un but évident

---

MÉMOIRES DE LA SOCIÉTÉ ZOOLOGIQUE DE FRANCE, 1890, t. XIII, pp. 266 et suiv.) que les Syrphides, tels que *Syritta pipiens* et *Eristalis*, se posent souvent sur des objets quelconques et effectuent même leur vol plané devant des objets n'ayant aucune analogie avec des fleurs.

de repos, une *Musca* effectuant une visite problématique et rapide, une *Musca* se dirigeant vers un groupe artificiel isolé mais ne s'y posant pas, une *Syritta* passant très près du même groupe (1).

Par conséquent, tout se borne, encore une fois, pour les Leucanthèmes, à la conclusion que j'ai formulée en 1897 : « *En général*, les Insectes observés n'ont fait aucune attention aux fleurs artificielles..., etc. », phrase qui revient sous ma plume avec monotonie, mais qu'il faut bien que je répète, puisque les expériences donnent constamment des résultats semblables.

*
* *

A propos de mon observation de l'unique visite directe d'un Bombus et du cas décrit par Weismann qui aurait vu deux Lépidoptères diurnes essayer d'introduire leur trompe dans les simulacres de fleurons centraux d'un Leucanthème artificiel, il me semble utile d'attirer de nouveau l'attention des expérimentateurs sur la structure de certaines fleurs imitées fournies par le commerce.

Les Leucanthèmes qui ont servi à mes essais avaient été achetés dans un grand magasin de fleurs artificielles de Gand. Or en les examinant avec attention, je fus stupéfait de constater que les demi-fleurons périphériques blancs seuls étaient en étoffe et que *tout le cœur jaune, c'est-à-dire tout l'ensemble des fleurons tubuleux centraux, était naturel,* constitué par le réceptacle desséché d'un Leucanthème réel trempé dans une matière colorante jaune.

Il n'y a, dès lors, rien de bien surprenant à voir parfois des Insectes faire une inutile tentative de succion, et si la fleur artificielle employée par Weismann avait la structure des miennes, son observation est tout expliquée.

---

(1) Ces deux derniers cas s'observèrent lors de l'expérience n° 4 non décrite dans le texte ; je les donne ici pour additionner *toutes* les erreurs ou soi-disant erreurs commises.

CHAPITRE V.

Centaurea cyanus.

J'ai reporté intentionnellement à la fin de ce mémoire ce qui concerne les Bleuets artificiels, parce que, d'une façon incontestable, ce sont, dans certaines circonstances, de toutes les imitations celles de la part desquelles l'attraction est la moins faible.

Loin de chercher à dissimuler les résultats fournis par les simulacres de cette espèce en les noyant au milieu du reste, je les mets ainsi en vedette.

On verra cependant que, même présentés de cette manière, ces résultats n'infirment pas ceux que tant d'autres fleurs artificielles m'ont fournis.

§ 13. — *CENTAUREA CYANUS* L. (BLEUET COMMUN).

A. — Historique.

Les Bleuets artificiels ont été essayés par H. Reeker et par Eugen Andreae.

Reeker (1), pour contrôler mes expériences, fit usage soit de *Centaurea cyanus* imités seuls, soit de ces fleurs associées à des *Ranunculus acris* artificiels.

---

(1) REEKER, *Wie ziehen die Blumen die Insekten an?* (DER ZOOLOGISCHE GARTEN, XXXIX. Jahrgang, nos 4 et 5, avril, mai 1898.) Voir le no 5, mai, pp. 146 à 149, pour les expériences.

L'auteur a publié, en outre, un résumé dans le XXVII. JAHRESBERICHT DER ZOOLOGISCHER SEKTION DES WESTFÄLISCHEN PROVINZIALVEREINS FÜR WISSENSCHAFT UND KUNST, p. 35. Münster, 1899.

Dans un premier essai, il plaça quatre Bleuets artificiels, loin de toute fleur naturelle, sur des plantes non fleuries de *Phaseolus vulgaris*. Les Bleuets occupaient les angles d'un carré d'environ 20 centimètres de côté.

En une heure, onze Lépidoptères (*Pieris*) volèrent autour des artifices et quatre de ceux-ci se posèrent sur les capitules, faisant, d'après Reeker, des tentatives de succion; une Abeille, sur trois observées, se posa quelques secondes sur un des Bleuets, trois Syrphides planèrent au-dessus, puis, toujours suivant l'auteur, essayèrent de trouver du pollen; enfin, de cinq à huit petits Diptères volèrent d'un Bleuet à l'autre à la recherche de nourriture.

Lors d'une deuxième expérience, Reeker joignit à ses quatre Bleuets quatre tiges de *Ranuculus acris* portant chacune deux fleurs imitées. Il en fit un petit groupe dans une pelouse, à 12 mètres des parterres naturels.

En une heure, cinq *Pieris* tournèrent autour des simulacres et trois de ces Papillons se posèrent dessus, un *Bombus* fit une tentative à l'un des Bleuets, deux Abeilles visitèrent les deux espèces, une douzaine de petits Diptères volaient des fleurs jaunes aux fleurs bleues. Enfin, deux petits Coléoptères staphyliniens (*Anthobium*) se posèrent longtemps sur les imitations des deux types.

Reeker déclare que ces deux expériences lui donnèrent des résultats si positifs, qu'il renonça à pousser les choses plus loin. Il attribue (1) mes résultats négatifs à deux causes : 1° mes imitations étaient en trop faible quantité; 2° elles étaient de structure trop grossière pour que les Insectes commissent des erreurs.

Reeker a plus ou moins raison quant au premier point (2), et c'est précisément pour me mettre à l'abri de cette cause

---

(1) Dans son résumé cité plus haut.

(2) J'en suis convenu moi-même dès 1897, à propos des fleurs artificielles de Cerisier (*Comment les fleurs attirent les Insectes*, 5e partie, p. 856).

que, dans les recherches actuelles, j'ai souvent employé des fleurs artificielles en grand nombre.

Quant au second point, Reeker fait une supposition gratuite et erronée contre laquelle j'ai déjà protesté. Je répète donc encore une fois que mes imitations étaient bonnes et faisaient illusion.

Les résultats de Reeker, dont le caractère principal consiste, si l'auteur a bien vu, en un certain nombre de tentatives de succion de nectar ou de recherches de pollen, s'expliquent très probablement, ainsi qu'on le verra plus loin, par la nature des substances entrant dans la composition des fleurs utilisées.

Eugen Andreae a employé des Bleuets artificiels dans deux expériences différentes (1). Voici le résumé de la première : à 12 mètres d'une touffe de *Doronicum caucasicum*, composée jaune très visitée par divers Insectes, l'auteur organisa un parterre de fleurs toutes artificielles et de 1 mètre de côté. Le centre en était occupé par des Bleuets et des Perce-neige, aux angles étaient une Pivoine, des Pavots et une Primevère.

En une heure d'observation, il vit cinquante et un Insectes voler vers les fleurs artificielles. Il énumère soigneusement ceux qui se rendirent à la Pivoine, à chaque espèce de Pavot et à la Primevère, mais, pour le centre du parterre, il se borne malheureusement à indiquer globalement sept Insectes, savoir : quatre *Apis mellifica*, une *Andrena*, une *Musca*, une *Coccinella*, sans spécifier si, dans ce centre, ce furent les Bleuets ou les Perce-neige qui reçurent les visites ; de sorte qu'au point de vue spécial du *Centaurea cyanus* artificiel, le renseignement est vague.

Admettons cependant que les Insectes s'adressèrent aux Bleuets; il faut alors réduire le nombre de sept visites signalées par Andreae à cinq, car celles d'une *Musca* et d'une *Coccinella*, animaux qui se posent sur tous les objets, ont une signification négative.

---

(1) ANDREAE, *In wiefern werden Insekten*, *etc.* (OP. CIT., p. 459.)

Andreae utilisa encore des Bleuets artificiels dans le second cas ci-dessous :

Ayant à sa disposition des *Salvia Horminum* à bractées violettes dont les fleurs étaient visitées par *Andrena parvula*, *Anthidium manicatum*, *Bombus terrestris* et *Apis mellifica*, il coupa tous les panaches de bractées, les déposa sur une table et les remplaça sur les tiges de *Salvia* par des Bleuets artificiels.

Le résultat fut d'après lui :

	Visites aux bractées coupées.	Visites aux Bleuets artificiels.
	—	—
Apis	12	9
Andrena	5	0
Bombus	2	0
Anthidium	1	0
	—	—
	20	9

Le lecteur remarquera : 1° que les Bleuets artificiels furent peu visités et seulement par l'Abeille domestique, l'un des Hyménoptères communs chez lesquels la *constance*, c'est-à-dire la tendance à fréquenter longtemps la même plante, est le plus accentuée (1). Les Abeilles allaient vers les Bleuets artificiels, parce qu'ils surmontaient les tiges des *Salvia* précédemment visitées.

2° Que les nombreux Insectes volant vers les bractées coupées ne signifient nullement qu'ils étaient attirés par la couleur de ces dernières, car j'ai démontré par de longues observations poursuivies pendant vingt-quatre jours que, sauf dans des cas presque accidentels, les Hyménoptères vont tout

(1) PLATEAU, *Observations sur le phénomène de la constance chez quelques Hyménoptères*. (ANNALES DE LA SOCIÉTÉ ENTOMOLOGIQUE DE BELGIQUE, 1901, t. XLV, p. 56.)

droit aux petites fleurs réelles de *Salvia Horminum*, sans se préoccuper des bractées colorées, fait important résumé en ces termes : « Il résulte de l'ensemble des observations que les Hyménoptères, Abeilles, Bourdons, Anthophores, Anthidiums, etc., principaux et presque exclusifs fécondateurs des *Salvia*, sont si peu attirés par les bractées colorées que, si ces organes soi-disant vexillaires faisaient défaut, la fécondation de la *Salvia Horminum* serait cependant largement assurée (1). »

Les vingt Insectes qu'Andreae vit se diriger vers les bractées coupées étaient donc très probablement attirés par l'odeur de Sauge que ces bractées exhalaient, et l'essai de contrôle que fit Andreae en coupant toutes les tiges fleuries de *Salvia* et les enfermant dans des poches de gaze n'infirme en rien ma supposition.

Si aucun Hyménoptère, pas même l'*Andrena parvula*, ne vola aux poches de gaze, c'est, comme je l'ai dit ailleurs, parce que dans ces poches l'air chargé d'émanations odorantes reste stagnant et diffuse peu au travers des mailles du tissu.

B. — Expériences personnelles sur le « Centaurea cyanus » artificiel.

Cette série, que je puis à bon droit qualifier de labeur fastidieux, a été la plus longue de toutes, comprenant seize expériences dans des conditions variées.

Je rencontrais certains cas qui ne cadraient pas entièrement avec ce que j'étais accoutumé à constater et je voulais à tout prix arriver à une solution nette.

Les Bleuets imités employés en premier lieu, durant l'été de 1904, avaient été achetés dans un bon magasin de fleurs artificielles. Leur aspect général était passable ; c'est-à-dire que

---

(1) Plateau, *Nouvelles recherches sur les rapports entre les Insectes et les fleurs. Étude sur le rôle de quelques organes dits vexillaires.* (Mémoires de la Société zoologique de France, 1898, t. XI, n° 3, pp. 339 à 360.)

par leur couleur et leur forme, ils faisaient assez illusion. Les fleurons stériles périphériques ainsi que les fleurons tubuleux centraux étaient en étoffe teinte en bleu par une substance dont je n'ai pu déterminer la composition, mais certainement pas d'origine chlorophyllienne; cependant, détails regrettables, 1° le fabricant avait uilisé, en fait d'involucres, des *involucres naturels secs* et 2° il avait imité les petits stigmates par des étamines artificielles, constituées chacune par un fil raide terminé par une boulette de pâte solidifiée. Or ces boulettes ne sont pas indifférentes aux Hyménoptères; j'ai bien clairement vu à loisir et sans doute possible une *Megachile ericetorum* les mordiller de ses mandibules, probablement pour en détacher des parcelles.

Enfin une analyse qualitative d'une décoction de ces mêmes Bleuets artificiels du commerce y démontra la présence d'une notable proportion d'amidon.

Bien que ce matériel plus ou moins sujet à caution m'eût donné des résultats assez satisfaisants au cours de cinq expériences, je résolus de recommencer en 1905 avec un matériel nouveau confectionné par moi.

En y mettant un peu de patience, je réussis à construire vingt Bleuets où tout, fleurons périphériques, fleurons centraux, involucre, etc., était en papier. A l'état frais, ils imitaient mieux les *Centaurea* que les échantillons achetés et avaient l'avantage de ne contenir aucune matière donnant prise à des objections.

Ces nouveaux Bleuets artificiels employés seuls dans six essais distincts ne me conduisirent cependant pas à des conclusions très différentes de celles auxquelles donnent lieu les imitations du commerce.

Enfin, une série de cinq expériences comparatives dans lesquelles les deux espèces de copies figuraient en même nombre et simultanément apportèrent un peu plus de lumière et me permettent, en me basant sur tout l'ensemble, de formuler les choses comme suit :

1° Au point de vue du chiffre des erreurs commises, il n'y

eut guère de différence sensible entre les Bleuets du commerce et ceux que j'avais faits moi-même.

2° Mais les erreurs étaient plus graves, plus complètes pour les Bleuets du commerce à confection défectueuse, en étoffe imprégnée d'amidon, à involucres naturels secs, à anthères en pâte que pour mes simulacres exclusivement en papier.

La relation de quelques-unes des expériences choisies parmi les plus démonstratives et à propos desquelles j'indique chaque fois s'il s'agit d'échantillons achetés ou de ceux que j'ai faits, suffira amplement pour éclairer le lecteur.

a) *Influence nuisible du voisinage de fleurs naturelles d'autres espèces et très attractives.*

α. *Bleuets artificiels du commerce.*

Expérience n° 1. — 19 juin 1904, de 10 h. 30 à 11 h. 30. Temps couvert par moments, du vent.

Devant un mur exposé au midi est un groupe assez considérable de *Centaurea cyanus* non fleuris, mais portant un grand nombre de boutons. Tout près des plantes de Bleuets, à l'est de celles-ci, il y a une touffe de *Melandrium diurnum* Dmrt (*Lychnis dioica* L), Caryophyllée rose et un groupe compact d'*Anchusa italica* Retz., Borraginée bleue, tous deux attirant beaucoup d'Hyménoptères, de sorte que ces Insectes soit en arrivant, soit en partant, soit en butinant sur la limite, passent presque toujours à proximité des *Centaurea*.

Entre les feuilles des Bleuets non fleuris et à la hauteur qu'occuperaient leurs fleurs, je place six petits groupes de trois capitules artificiels du commerce, soit dix-huit imitations au total.

Dès le placement du premier groupe de simulacres, une Abeille domestique vient tourner rapidement autour et, durant l'heure d'observation, je constate assez fréquemment ou bien que des Insectes venant vers les *Anchusa* effectuent, au passage, un ou plusieurs crochets rapides vers les Bleuets artificiels, ou bien que des Insectes butinant

soit sur les *Anchusa*, soit sur le *Melandrium* voisins, quittent un moment ces fleurs naturelles pour tourner pendant un instant très court autour des artifices.

Il arrivait beaucoup plus rarement que des Insectes, ainsi momentanément détournés, se portassent *nettement et la trompe étendue* vers des capitules faux, avançant et reculant au vol deux ou trois fois de suite devant l'imitation, allure que, dans le petit tableau ci-dessous, j'ai appelée *attaque directe;* celle-ci ne fut, du reste. jamais accompagnée de tentative de succion.

Un seul Insecte s'est posé sur un Bleuet artificiel, mais c'était une Mouche domestique, animal qui se pose partout.

	Courbe rapide autour des imitations, soit au passage, soit en venant de plantes voisines.	Crochet descendant au passage.	Attaque directe la trompe étendue, suivie de départ.	Insectes posés.
Apis mellifica	2 fois.	»	»	»
Bombus hortorum	18 —	4 fois.	3 fois.	»
Bombus terrestris	4 —	1 —	2 —	»
Bombus Sp?	1 —	»	»	»
Petit Hyménoptère indéterminé.	»	»	1 fois.	»
Musca domestica	»	»	»	1 fois.
	25 fois.	5 fois.	6 fois.	1 fois.

D'où résulte :

1° Que les Hyménoptères *fréquentant des plantes fleuries voisines* ont fait une attention incontestable aux Bleuets artificiels du commerce;

2° Qu'ils ne s'apercevaient de la présence de ces imitations que *lorsqu'ils n'en étaient plus qu'à une faible distance*, et leur départ brusque prouvant que l'erreur était vite reconnue;

3° Que l'attraction *de loin* par les Bleuets artificiels ne semblait pas exister ou était bien faible, aucun individu ne s'étant rendu directement et de prime abord à ceux-ci.

L'influence perturbatrice et illusionnante pour l'observateur du voisinage immédiat de fleurs réelles attractives se retrouve dans l'essai suivant, fait à une année d'intervalle, mais, cette fois, peut-être parce que les copies étaient exemptes des défauts inhérents à celles du commerce, les erreurs commises furent beaucoup moins nombreuses.

β. *Bleuets artificiels de ma fabrication.*

Expérience n° 6. — 13 juin 1905, de 9 h. 20 à 10 h. 20. Temps très beau, très chaud.

Une belle touffe de *Centaurea cyanus* en plein soleil ne porte encore que des boutons. Trois mètres seulement la séparent d'un grand buisson de Roses simples (*Rosa rugosa* Thunberg), dont les larges fleurs, d'un rose pourpré atteignant 7 centimètres de diamètre et riches en pollen, sont visitées par des Abeilles et de multiples Bourdons.

Je dissémine dans la touffe de Bleuets non fleuris et à une hauteur normale, les vingt capitules artificiels en papier faits par moi.

En toute une heure d'observation, six Hyménoptères seulement et *venant toujours des Rosa rugosa* se portèrent vers les imitations, savoir :

1 *Apis mellifica* tournant un instant autour;

3 *Bombus terrestris* agissant de même;

2 *Bombus terrestris* se dirigeant vers les simulacres mais partant aussitôt.

En outre, trois *Musca* ont exécuté un vol de quelques secondes autour des copies.

L'attraction était bien faible, car un *Bombus terrestris* se rendant aux Roses passa à quelques décimètres des Bleuets en papier sans s'en préoccuper.

Aucun Insecte ne fit de ces tentatives de succion que certains observateurs se sont plu à décrire et qui ne doivent pas avoir lieu dans des fleurs réellement artificielles.

b) *Imitations près des Bleuets naturels en fleurs ou mélangées à ceux-ci.*

α. *Bleuets artificiels du commerce.*

Expérience nº 5. — 12 juillet 1904, de 9 h 20 à 10 h. 35. Temps très beau, très chaud.

Je place dix-huit Bleuets artificiels du commerce, à hauteur convenable, en un large groupe d'aspect normal à 20 centimètres seulement d'une bonne touffe de *Centaurea cyanus* naturels en fleurs. Le groupe artificiel est sur le trajet que suivent en majeure partie les Hyménoptères pour arriver ou pour partir.

En un peu plus d'une heure, les résultats furent les suivants :

	CAPITULES NATURELS.	CAPITULES ARTIFICIELS.	
	Visites sérieuses, Insectes posés dessus cherchant nectar et pollen.	Simple courbe autour.	Tentative réelle, la trompe étendue. Au vol, sans se poser.
Apis mellifica	24	5	1
Bombus terrestris. . .	1	»	»
Bombus hypnorum . .	2	1	»
Stelis aterrima . . .	12	6	»
Megachile ericetorum. .	6	1	1
Anthidium manicatum .	1	»	»
Tenthredo Sp? . . .	1	2	»
Eristalis tenax . . .	5	»	»
Eristalis arbustorum. .	1	»	»
Pieris rapae	1	»	»
	54	15	2
		17 erreurs.	

Dix-sept fois des Insectes ont donc été un instant aux imitations, contre cinquante-quatre fois d'une façon absolument sérieuse, pour le nectar ou le pollen, aux fleurs réelles. La proportion des erreurs, du reste en général légères, est donc d'environ un tiers.

Il est de plus à noter à nouveau que les Insectes hésitant autour des artifices le faisaient presque toujours soit dans le trajet d'arrivée aux fleurs naturelles, soit en quittant un instant celles-ci, lorsque les hasards de leur passage de fleur en fleur les amenaient du côté des Bleuets artificiels.

β. *Bleuets artificiels de ma fabrication.*

Combinaison des résultats des expériences identiques nos 9, 10 et 11 des 21, 22 et 23 juin 1905, chaque fois de 2 à 3 heures, en utilisant des touffes de Bleuets en deux endroits différents. Beau temps.

Mes vingt Bleuets artificiels en papier furent placés les uns immédiatement autour, les autres entre des capitules naturels. Les nombres d'inflorescences réelles ont été respectivement 22, 25 et 28, c'est-à-dire qu'il n'y eut jamais grande différence entre le chiffre des fleurs vivantes et celui des imitations.

Trois heures d'observations fournirent ce qui suit :

1° Vingt-cinq Insectes se rendirent directement aux inflorescences naturelles dont ils visitèrent cinquante-quatre, sans se préoccuper aucunement des simulacres.

1	*Megachile centuncularis*	visite directement	5	capitules naturels.
5	*Megachile ericetorum*	»	21	»
13	*Stelis aterrima*	»	17	»
2	*Osmia adunca*	»	5	»
3	*Syrphus corollae*	»	4	»
1	*Syrphus sp?*	»	2	»
—			—	
25			54	

En outre, une *Osmia adunca* a tournoyé au vol autour des fleurs naturelles sans s'inquiéter des imitations.

2° Six petits Hyménoptères indéterminés (*Andrena nana* ou *Prosopis communis*) et plusieurs *Stelis aterrima* explorèrent au vol l'ensemble du groupe de fleurs naturelles et artificielles. Phénomène dont il ne faut pas tenir compte, car ils exécutaient le même manège à 2 mètres de là, autour d'ombelles d'Angélique toutes en fruit et ne portant plus une seule fleur. On ne saurait être trop prudent dans l'interprétation des allures de ces animaux.

3° Neuf erreurs seulement et presque toutes de peu d'importance furent commises, savoir :

Une *Apis mellifica* visita directement deux capitules naturels, puis hésita devant un groupe d'imitations;

Deux *Stelis aterrima* visitèrent directement deux capitules naturels, puis hésitèrent devant des imitations;

Une *Megachile ericetorum* visita directement deux capitules naturels, puis décrivit une courbe autour de simulacres;

Une *Stelis aterrima* se plaça, probablement pour se reposer, sur une imitation, puis visita un capitule naturel;

Une *Osmia adunca* hésita devant un groupe artificiel, puis visita six capitules naturels sans plus se préoccuper des copies;

Une *Stellis aterrima* hésita aussi, puis visita une inflorescence naturelle.

Un *Bombus terrestris* tourna rapidement autour de quelques imitations, puis partit;

Un petit Hyménoptère indéterminé décrivit des courbes autour d'un groupe artificiel.

Un point important à remarquer est que la plupart des Insectes observés (vingt-cinq qui ne commirent aucune erreur et quatre qui se trompèrent ultérieurement, donc vingt-neuf) se rendaient directement, lors de leur arrivée, aux Bleuets naturels. Ce qui montre combien l'action attractive des imitations était minime.

La proportion des erreurs avec mes Bleuets en papier fut encore une fois à peu près d'un tiers, comme dans l'expérience n° 5, effectuée avec des Bleuets du commerce en étoffe.

Ce fait que le chiffre d'erreurs est sensiblement le même

pour les deux espèces d'imitations fut, ainsi que je l'ai déjà dit, confirmé par une série de cinq expériences comparatives dans lesquelles les deux espèces de copies figuraient en même nombre et simultanément.

Mais ces expériences comparatives, inutiles à relater ici en détail, prouvèrent, en même temps, comme celles dont j'ai donné la description dans les pages qui précèdent, que, pour les Bleuets du commerce, les erreurs pouvaient être d'un caractère plus sérieux.

Alors que vis-à-vis de mes imitations n'ayant d'attractif que la forme et la couleur, les fautes commises se bornèrent d'une façon très générale à des courbes, des crochets ou des hésitations, c'est devant les Bleuets des magasins de fleurs artificielles confectionnés en étoffe raidie par l'empois, à involucres naturels secs, à anthères en pâte, que je vis des Hyménoptères faire des attaques directes au vol, la trompe étendue (trois fois des Abeilles, expériences n°s 5 et 12, une fois la *Megachile ericetorum*, expérience n° 5, cinq fois des Bourdons, expérience n° 1); c'est aussi sur ces copies défectueuses que j'observai un Bourdon, après s'être posé, faire une courte mais réelle tentative de succion (expérience n° 12) et une Megachile, posée aussi, mordiller les boulettes en pâte simulant grossièrement de faux stigmates (expérience n° 16).

*
* *

Le résultat final de tous ces essais sur les *Centaurea* est donc bien ce que j'annonçais en tête du chapitre : les Bleuets artificiels attirent un peu plus les insectes que les autres imitations. Quelle est la cause de ce phénomène? Je l'ignore. Les partisans des idées de Lord Avebury (John Lubbock) diront que c'est la couleur bleue, les Abeilles ayant une préférence pour celle-ci. Cependant je repousse cette interprétation que Hermann Müller, à la suite d'expériences intéressantes effectuées, non au moyen de papiers colorés, comme celles de Lubbock, mais au moyen de pétales floraux réels, a déclarée *insoutenable* (unhaltbar). « Les plus belles nuances du bleu, dit

Müller (bleu de ciel, bleu du Bleuet, etc.), ont sur les Abeilles le même effet que les diverses nuances du rose (rose de la Rose, beau pourpre, etc.) » (1). Je la repousse avec d'autant plus de conviction que j'ai démontré dans un travail spécial (2), que les Insectes n'ont de préférence pour aucune couleur déterminée et que, comme l'a fort bien dit G.-W. Bulman, « il n'importe pas d'un iota à l'Abeille que la fleur soit bleue, rouge, rose, jaune, blanche ou verte; tant qu'il y a du nectar cela lui suffit (3) ».

Cette particularité que les Bleuets artificiels attirent un peu plus que les imitations d'autres types, infirme-t-elle les conclusions que je suis en droit de tirer de l'ensemble de mes observations? En aucune façon, car si, ainsi qu'on doit le faire rationnellement, on laisse de côté les résultats fautifs donnés par les Bleuets défectueux du commerce, on voit que les erreurs commises par les Insectes se réduisent, comme pour toutes les fleurs imitées essayées par moi, à de simples courbes ou hésitations pendant le vol.

Jamais, du reste, dans les circonstances les plus diverses, je n'ai été témoin d'une attraction intense telle que celle décrite par Reeker (4).

* * *

Au cours de mon étude sur le *Macroglossa stellatarum* (5),

---

(1) H. Müller, *Versuche über die Farbenliebhaberei der Honigbiene*. (Kosmos, t. VI, fasc. 10, p. 273. Stuttgart, 1882.) Page 292 pour le passage cité.

(2) Plateau, *Nouvelles recherches sur les rapports entre les Insectes et les fleurs*, 2e partie. *Le choix des couleurs par les Insectes*. (Mémoires de la Société zoologique de France, 1899, t. XII, no 1, p. 336.)

(3) Bulman, *On the supposed selective action of Bees on Flowers*. (The Zoologist, 1890, t. XIV, 3e sér., p. 422.)

(4) Voir plus haut, Historique du *Centaurea*.

(5) Plateau, *Le Macroglosse, observations et expériences*. (Mémoires de la Société entomologique de Belgique, 1906, t. XII, p. 176.)

j'ai fait encore, en grand, en 1904, quatre expériences au moyen de fleurs artificielles, variées et nombreuses (une centaine de corolles au moins à la fois), presque toutes du type des fleurs à sphingides, convolvulus, jacinthes simples et autres fleurs tubuleuses. Aucun des six Macroglosses observés n'y fit la moindre attention.

CHAPITRE VI.

Conclusions.

Au point de vue de la solution de la question : les Insectes sont-ils oui ou non *sérieusement* attirés par les fleurs artificielles? ces nouvelles et longues recherches expérimentales étaient à peu près inutiles, car elles n'ont fait que confirmer pleinement les résultats de mes recherches antérieures.

Elles les confirment d'autant mieux, qu'averti par des critiques, j'ai cherché à éviter tout ce qui prêtait à objections : on a dit entre autres que, lors de mes essais de 1897, les imitations que j'employais étaient en trop petit nombre comparativement aux fleurs naturelles de même espèce ; j'ai, cette fois, fait usage d'imitations nombreuses et, dans plusieurs expériences, les proportions des fleurs réelles et des copies étaient semblables; on a avancé que je n'avais pas essayé l'attraction de simulacres complètement isolés; je l'ai fait et répété à maintes reprises; on a objecté, ce qui était du reste erroné, que mes fleurs artificielles avaient la valeur d'imitations grossières ; j'ai continué à ne faire usage que d'imitations aussi scrupuleuses que possible; enfin, note caractéristique, j'ai employé fréquemment les espèces mêmes qui servirent à mes adversaires.

Je ne puis donc que répéter, en en modifiant un peu, non le sens, mais les termes, et cela dans le but d'éviter toute ambiguïté (1), les conclusions que j'ai formulées autrefois.

---

(1) Être critiqué n'est rien, ou plutôt est utile en incitant à faire mieux; mais ce qui est plus grave et déplorable, c'est de voir travestir sa pensée par des personnes donnant aux termes employés une portée qu'ils n'ont pas. Je prie donc le lecteur de faire attention à mes expressions, qui ont été pesées avec soin.

Lorsqu'on se place dans de bonnes conditions expérimentales (1) :

1° Dans le plus grand nombre des cas, les Insectes ne font aucune attention aux fleurs artificielles à couleurs vives et souvent, lorsqu'ils les rencontrent sur leur route, ils les évitent comme de simples obstacles ;

2° Dans les cas, en nombre restreint, où ces animaux semblent s'apercevoir de la présence de fleurs imitées, ils ne montrent, en général, qu'une courte hésitation se traduisant soit par une courbe, soit par un crochet au vol autour ou devant les simulacres;

3° Jamais dans les fleurs *réellement* artificielles, *ne contenant aucune matière attractive*, il n'y a recherche de pollen ou tentative de succion de nectar;

4° L'influence attractive des couleurs voyantes *artificielles* et non chlorophylliennes peut, par conséquent, être regardée comme à peu près nulle.

Mais si cette étude laborieuse n'a abouti qu'à la démonstration de l'exactitude de résultats anciens, elle m'a permis, ce qui était peut-être plus important, de découvrir la plupart des erreurs commises par mes contradicteurs et de montrer pourquoi ils avaient cru de bonne foi à une attraction sérieuse par les fleurs fausses.

Voici l'énumération de ces erreurs de valeurs très inégales et que j'ai relevées en détail dans le corps du mémoire :

A. — Couvrir, cacher, couper ou supprimer d'une façon quelconque des fleurs naturelles et y substituer des fleurs artificielles. Dans ce cas, les Insectes, les Hyménoptères surtout, ne trouvant plus rien là où ils avaient appris par des visites antérieures qu'il y avait pollen ou nectar, tournent, en cherchant, autour de n'importe quel objet occupant la place primitive ou situé à peu de distance.

---

(1) Allusion aux conditions défectueuses dans lesquelles, comme je le fais ressortir plus loin, s'étaient placés plusieurs expérimentateurs.

B. — Placer des fleurs artificielles près ou entre des fleurs naturelles. Dans ces circonstances, il arrive de temps en temps que des Insectes qui, du reste, commencent, dans l'immense majorité des cas, par se rendre directement aux fleurs réelles, en butinant de fleur vraie en fleur vraie, ou en quittant au vol l'une de celles-ci, hésitent devant une copie, comme on les voit hésiter devant des fleurs fanées et même des boutons fermés, etc.

C. — Faire au moyen de fleurs artificielles des essais aux places mêmes où l'on a répété des expériences en employant des fleurs naturelles, places qui, pour les Abeilles, par exemple, *peuvent* être devenues des places habituelles de recherche.

D. — Ne pas assez tenir compte de la différence capitale entre un vol direct et les simples courbes ou crochets d'hésitation (1).

E. — Méconnaître des détails vulgaires de mœurs, ainsi oublier que les Syrphides effectuent leur vol plané devant des objets quelconques n'ayant aucune ressemblance avec des fleurs, que les Muscides, *Musca, Calliphora, Lucilia, Anthomyia,* etc., se posent constamment sur les surfaces les plus diverses, principalement celles exposées au soleil, que les Lépidoptères du genre *Pieris* tourbillonnent au vol autour de tous les végétaux et corps saillants, que de petits Hyménoptères : *Stelis, Prosopis,* etc., volent autour de tout et se posent sur tout, enfin prendre pour visites la présence momentanée ou accidentelle sur des fleurs artificielles d'Insectes carnassiers ou autres que les fleurs véritables n'attirent pas.

F. — Employer des fleurs artificielles du commerce ou que l'on a fait fabriquer par des fleuristes. Ces imitations peuvent

---

(1) Forel seul a très bien vu et saisi cette différence (voir, chapitre III, § 9, A. *Historique*).

comprendre dans leur composition des parties empruntées à des fleurs naturelles; elles sont presque toujours imprégnées d'amidon; elles sont parfois teintes au moyen de couleurs végétales chlorophylliennes; les organes reproducteurs y sont toujours représentés par des boulettes de pâte plus ou moins attractives pour certains Insectes, etc., défauts dont je ne veux pas exagérer l'importance, mais qui expliquent probablement les cas signalés de recherches apparentes de pollen, de tentatives de succion et de visites, rares du reste, aux fleurs des chapeaux de dames.

Telles sont les fautes principales commises tantôt par l'un, tantôt par l'autre de mes opposants. Ils en firent vraisemblablement encore de nature différente, mais le laconisme des descriptions ne m'a pas permis de les discerner.

De nouveaux travaux, dont les auteurs, à la suite d'expériences mal conçues, décriront complaisamment des cas d'attraction d'Insectes par des fleurs artificielles, paraîtront peut-être ultérieurement. Je n'y répondrai plus, estimant que je puis mieux employer mes peines et mon temps.




2044 083 795 633